KARELIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Ympäristöteknologian koulutusohjelma

Ylempi ammattikorkeakoulututkinto

Tuija Hytönen

PAINEISTETUN KUUMAVESIUUTON HYÖDYNTÄMINEN METSÄMAAN HIILIVARASTON ORGAANISEN AINEKSEN OMINAISUUKSIEN MÄÄRITTÄMISESSÄ

Opinnäytetyö
Kesäkuu 2015

OPINNÄYTETYÖ
Kesäkuu 2015
Ympäristöteknologia
Ylempi ammattikorkeakoulututkinto
Tikkarinne 9
80220 JOENSUU
013 260 6900

Tekijä(t)
Tuija Hytönen

Nimeke
Paineistetun kuumavesiuuton hyödyntäminen metsämaan hiilivaraston orgaanisen aineksen ominaisuuksien määrittämisessä

Toimeksiantaja Metsäntutkimuslaitos (1.1.2015 Luonnonvarakeskus, Luke).

Tiivistelmä
Pohjoisen havumetsävyöhykkeen metsät sitovat sekä varastoivat ilmakehän hiiltä puuainekseen eli puustoon sekä hitaasti maatuvaan ja hajoavaan orgaaniseen ainekseen sekä maaperään. Puunkäyttö, istutukset ja maanmuokkaukset vaikuttavat maaperässä oleviin metsien hiilivarastoihin.

Työssä testattiin eri lämpötiloissa tehtävää paineistettua kuumavesiuuttoa nopeutetulla liuotinuuttolaitteistolla ASE:lla. Tehtävänä oli vuosina 2007 ja 2011 Paltamon koealalta kerättyjen maaperän humusnäytteiden orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden ja yhdisteryhmien fraktiointi sekä niiden analysointi erilaisin kemiallisin menetelmin.

Työssä kerättiin laajaa ja syvällistä tausta-aineistoa tilanteelle, jossa ei ole tehty maaperään vaikuttavia metsähoidollisia toimenpiteitä (2007 aineisto). Tämän jälkeen selvittiin erilaisten bioenergiakorjuu käsittelyjen vaikutusta maaperän humusnäytteisiin neljän vuoden kuluttua nollatilanteesta (2011).

Opinnäytetyön tuloksena saatiin erittäin kattava kansallisesti ja kansainvälisesti tieteellisissä julkaisuissa hyödynnettävissä oleva maaperän humusnäytteiden orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden sekä yhdisteryhmien tietokanta. Pieniä muutoksia yhdisteiden pitoisuuksien kasvuna tai vähenemisenä havaittiin maaperässä Paltamon koealalla selluloosan, hemiselluloosan, ligniinin ja erilaisten alkuaineiden kohdalla neljän vuoden jälkeen maastokäsittelystä.

Kieli	Sivuja 111
suomi	Liitteet 10

Asiasanat

ASE-nopeutettu kuumavesiuutto, GC, epäorgaaniset ja orgaaniset yhdisteet, humus, hiilivarastot, hiilihydraatit, selluloosa, hemiselluloosa, ligniini

THESIS
June 2015
Degree Programme in Environmental Technology
UAS Master's Degree
Tikkarinne 9
80220 JOENSUU
FINLAND
013 260 6900

Author (s)
Tuija Hytönen

Title
Use of Pressurized Hot Water Extraction in Characterisation the Properties of Forest Soil Organic Material

Commissioned by Finnish Forest Research Institute (1.1.2015 Natural Resources Institute Finland)

Abstract

Boreal forests bind and store atmospheric carbon in the tree biomass, the slowly decomposing forest litter and the organic humus layer of the soil. Forest harvestings, soil preparation treatments and planting affect the soil carbon stocks of forests.

In this study the pressurized hot water extraction equipped with accelerated solvent extraction, ASE, was tested at different temperatures. The task was to fractionate the humus samples collected from the Paltamo experimental area in the years 2007 and 2011 into different organic and inorganic compounds and compound groups and to analyse the fractions with different analytical methods.

The aim was to collect a background material of the situation before any forest treatments (2007 data), and to compare that with the data collected four years after different bioenergy harvesting treatments (2011 data) in order to see the impact of treatments on humus samples of the soil.

The study produced an extensive, nationally and internationally in scientific articles useful data on the different organic and inorganic compounds and compound groups of humus samples and their chemical characteristics The treatments resulted in small changes in the levels of cellulose, hemicellulose, lignin and different inorganic elements in the soil compared with the initial, non-treated condition four years earlier.

Language	Pages 111
Finnish	Appendices 10

Keywords

ASE, GC, soil, organic and inorganic compounds, humus, carbon stocks, carbohydrates, cellulose, hemicellulose, lignin

Sisältö

Tiivistelmä
Abstract
Alkusanat
Lyhenteet

1 Johdanto ... 8
2 Metsien ja maaperän hiilivarannot ... 10
2.1 Puun energiakorjuu ja hakkuut ... 11
2.2 Kioton sopimus Suomen osalta ... 14
3 Metsät ja maaperä ... 16
3.1 Metsätyypit ... 16
3.2 Metsämaan maaluokat ... 17
3.3 Maalajit ... 17
3.4 Maan orgaaninen aines ... 17
3.5 Vaikealiukoinen ja liukoinen humus ... 22
4 Puun rakenne ... 23
5 Metsämaan kemialliset ominaisuudet ... 25
6 Metsämaiden ja puiden kemialliset yhdisteet sekä yhdisteryhmät ... 27
6.1 Hiilidyraatit ... 27
6.2 Selluloosa ... 30
6.3 Hemiselluloosa ... 31
6.4 Ligniini ... 32
6.5 Uuteaineet ... 34
7 Metsämaan analyysitekniikat ja menetelmät ... 35
7.1 Vesi liuottimena ... 35
7.2 Nopeutettu liuotinuutto, ASE ... 38
7.3 Epäorgaaninen ja orgaaninen hiili, TOC-$V_{CPH/N}$ ... 39
7.4 Pää- ja hivenalkuaineet, ICP ... 40
7.5 Hiilihydraatit, GC ... 41
7.5.1 Monosakkaridit, GC ... 43
7.5.2 Oligomeriset ja polymeriset hiilihydraatit, GC ... 43
7.5.3 Selluloosa, GC ... 44
7.6 Liukoinen Klason ligniini, UV/VIS ... 45
7.6.1 Ligniinin määritys Klason-menetelmällä ... 45
8 Koejärjestelyt ja tutkimustehtävä ... 46
9 Esikäsittely ... 49
10 Työn toteutus ... 50
10.1 Nopeutettu liuotinuutto, ASE ... 52
10.2 pH ja kiintoaine ... 54
10.3 Orgaanisen aineksen määrittäminen ... 54
10.4 Sokereiden analyysi Metanolyysi-menetelmällä kiinteistä uutejäännösnäytteistä ja uutteista ... 54
10.5 Monosakkaridien määritys uutenäytteistä Monomeerit-menetelmällä ... 58
10.6 Selluloosan määritys biomassasta Hydrolyysi-menetelmällä ... 59
10.7 Ligniinin määritys Klason-menetelmällä ... 60
10.8. Näytteiden laskennat ja koodaukset ... 62
11 Maanäytteiden analysointiin käytettyjen menetelmien varmennus ... 64
12 Tulokset ja tulosten esittely ... 65

12.1 Uuttonesteen happamuus 65
12.2 Liukoinen totaalityppi, DN 66
12.3 Liuenneen orgaanisen hiilen kokonaismäärä, DOC 68
12.4 Alkuaineet, ICP 70
12.5 Selluloosan glukoosi 73
12.6 Kiinteän näytteen sisältämän hemiselluloosan määrä 75
12.7 Kuumavesiuutteiden hemiselluloosan hiilihydraattien pitoisuudet metanolyysimenetelmällä 83
12.7.1 Alkuperäisen näytteen ja kiinteän uutejäännöksen sekä kuumaan veteen uutteiden hemiselluloosan sokerimonomeerien kokonaismäärän vertailu 92
12.8 Hemiselluloosan monosakkaridit, Monomeerit-menetelmällä 95
12.9 Klason ligniini 97
13 Pohdinta ja johtopäätökset 99
Lähteet 106

Liitteet

Liite 1 Paltamon koealueen sijainti ja koejärjestelyt
Liite 2 Vuoden 2007 kiintoaineiden laskennat
Liite 3 Vuoden 2007 pH-tulosten tilastointi
Liite 4 Vuoden 2007 ja 2011 pH-tulokset
Liite 5 Vuoden 2007 ja 2011 totaalitypen ja orgaanisen kokonaishiilen näytteiden pitoisuudet, käsittelyjen summat sekä erotukset
Liite 6 Vuosien 2007 ja 2011 eri lämpötiloista saatujen kuumavesiuutteiden alkuaine- ja hivenainepitoisuuksia
Liite 7 Vuosien 2007 ja 2011 uronihappopitoisuuksien tuloksia metanolyysimenetelmällä
Liite 8 Vuosien 2007 ja 2011 uronihappopitoisuuksien tuloksia monomeerit-menetelmällä
Liite 9 Vuosien 2007 ja 2011 Klasonin kokonaisligniinin tulokset ja erotukset
Liite 10 Kapillaarielektroforeesi ajoja

Alkusanat

Haluan kiittää seuraavia henkilöitä: Erityiskiitoksen ansaitsee Professori Hannu Ilvesniemi erittäin mielenkiintoisesta aiheesta, tuesta työn aikana ja arvokkaasta aineiston tulkinta-avusta. Hänen hankkeestaan saatu työ tuki ajankohtaisuudellaan Metsäntutkimuslaitoksen ja nykyisen Luonnonvarakeskuksen strategiaa. Laboratoriopäällikkö Tarja Tapanilaa kiitän orgaanisen analytiikan menetelmällisestä asiantuntijuudesta, hyvistä neuvoista opinnäytetyön sisältöön ja positiivisesta tuesta työni aikana.

Kiitän myös Karelian ammattikorkeakoulun koulun ohjaavaa opettajaa Tarmo Tossavaista opinnäytetyöhön liittyvistä ohjeistuksista ja ohjauksesta sekä äidinkielen oikeinkirjoituksen ohjauksesta lehtori Leena Arokiveä. Kiitän myös luokanvalvojaani yliopettaja Ari Talkkaria ohjauksesta ja lehtori Asko Puhakkaa innostuneesta asenteesta ja asiantuntemuksesta opiskelujen ja retkien aikana. Karelian opiskelukavereilleni kiitokset hyvästä yhteishengestä ja erityisesti kiitän Mari Reinikkaa ja Ulla Virtasta ihanasta seurasta sekä tuesta opiskelujen aikana.

Erityiskiitoksen ansaitsee laboratoriomestari Satu Repo auttaessaan minua orgaanisten menetelmien opastamisessa ja analytiikassa. Työkaveriani ja ystävääni Anneli Supposta kiitän henkisestä tuesta ja kannustuksesta niin arkena kuin viikonloppunakin. Entistä esimiestäni Arja Tervahautaa kiitän työjärjestelyistä, jotka mahdollistivat opinnäytetyöni suorittamisen.

Kiitän Metlasta Anneli Rautiaista, Maija Ruokolaista, Maarit Niemeä, Piia Kinnusta, Sirpa Tiikkaista, Leena Hambergia, Petri Kilpeläistä, Olli Salmista, Esa Ylitaloa, Eero Mikkolaa, Aarre Peltolaa, Mika Niemistä ja Aleksi Lehtosta opinnäytetyöni tai opiskelujeni aikana saadusta avusta ja kannustuksesta. Kiitän myös kaikkia Metlan aikana olleita työkavereitani ja Luken uusia työkavereitani kannustuksesta. Kiitän ystäviäni Taina Salmelaa, Mirja Toivakkaa ja Saila Kurenmaata sekä veljeäni Juhaa ja hänen perhettään kannustuksesta opiskelujeni aikana. Lopuksi kiitän sydämeni pohjasta erityisesti puolisoani Timoa ja lapsiani Heidiä, Annia ja Anssia sekä vävyäni Samia kärsivällisyydestä, kannustuksesta, kiinnostuksesta opiskelujani ja opinnäytetyötäni kohtaan. Lapsenlapsiani Jasminea ja Aadaa kiitän aurinkoisuudesta ja iloisuudesta, jotka piristivät minua arjen kiireisinä hetkinä.

Vantaalla 4.6.2015 Tuija Hytönen

ASE	(Accelerated Solvent Extractor) nopeutettu liuotinuutto
DC	(Dissolved carbon) liuennut kokonaishiili
DIC	(Dissolved inorganic carbon) liuennut epäorgaaninen hiili
DOC	(Dissolved organic carbon) liuennut orgaaninen hiili
DOM	(Dissolved organic matter) liuennut orgaaninen aines
GC	(Gas cromatography) kaasukromatografi
GC-MS	(gas chromatography - mass spectrometry) kaasukromato-grafimassaspektrometri
HA	(Humic acid) humushappo
ICP-EOS	(Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) induktiivisesti kytketty plasmalaitteisto
MeOH	(Methanol) metanoli
MTBE	(methyl-tert-buthyl ether) metyyli-tert-butyylieetteri
UV/VIS	(ultraviolet visible spectrophotometry) ultravioletti

1 Johdanto

Boreaaliset eli pohjoisen havumetsävyöhykkeen metsät sitovat ja varastoivat ilmakehän hiiltä puuainekseen eli puustoon, hitaasti maatuvaan ja hajoavaan orgaaniseen ainekseen sekä maaperään. Metsien puustonhyödyntäminen muuttaa hiilivarastoja. Hakkuut ja hakkuutähteiden korjuu vaikuttavat suoraan metsien puustobiomassan määrään, kasvuun sekä maaperän karikkeeseen. Avohakkuiden ja metsänuudistamisen oletetaan vähentävän maaperän hiilivarastoihin sitoutuneen hiilen määrää. Maanmuokkaus vaikuttaa hiiliyhdisteiden hajoamiseen metsämaassa ja nopeuttaa hiilen vapautumista ilmakehään.

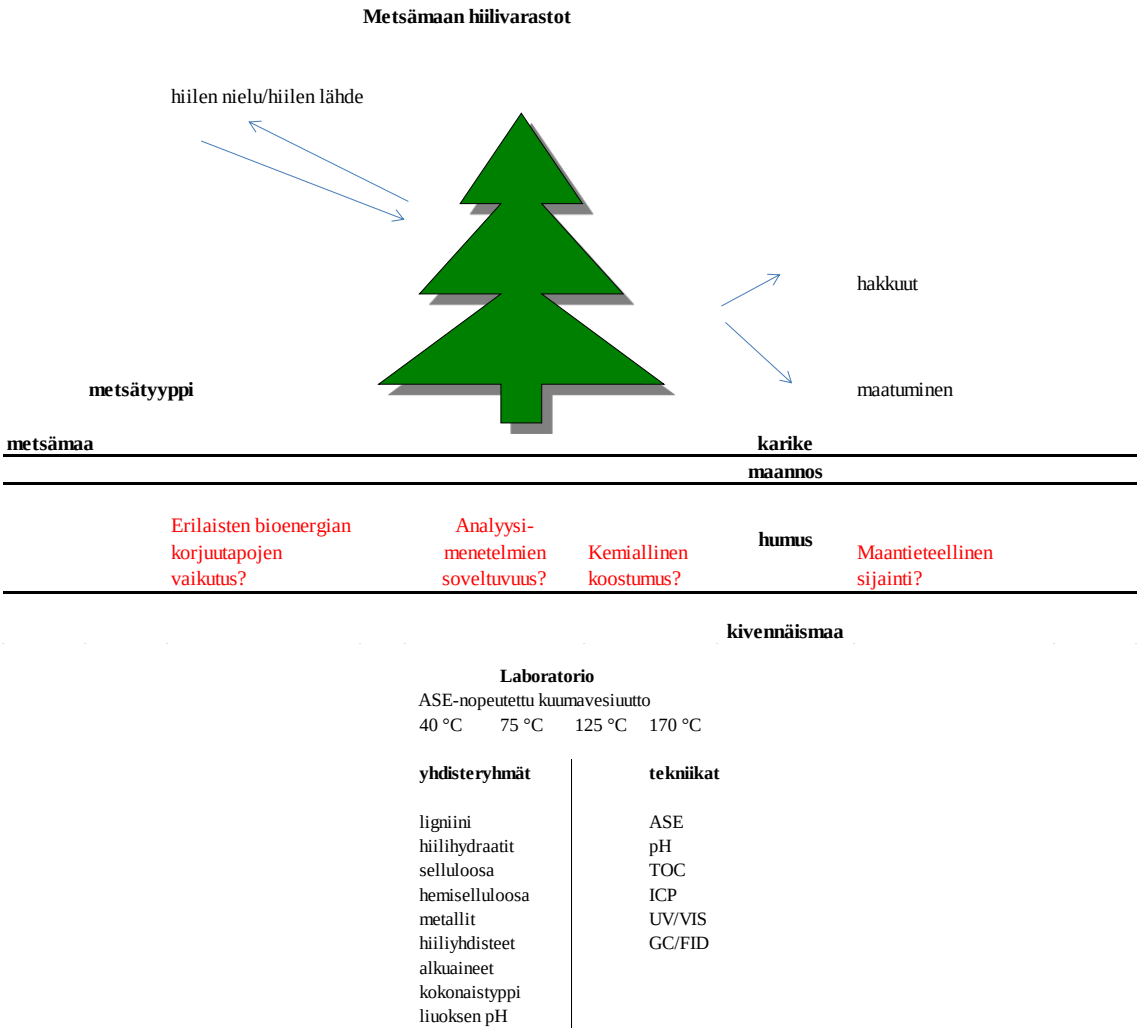
Opinnäytetyön tavoitteena oli Paltamon koe-alalta humuskerroksesta kerättyjen maanäytteiden analysointi, tulosten tarkastelu ja johtopäätökset aineistosta. Maanäytteitä uutettiin eri lämpötiloissa paineistetulla kuumavesiuutolla ja selvitettiin maanperän luontaisesta vaihtelua kuvaavia epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä.

Maanäytteiden orgaanisten yhdisteiden ja yhdisteryhmien fraktiointia tutkittiin paineistetulla kuumavesiuutolla (PHWE, Pressurised hot water extraction). Kuuvesiuutot tehtiin kaupallisella ASE-laitteistolla (Accelerated solvent extractor). Yksittäiset näytteet uutettiin nostamalla uuttolämpötilaa ASE-laitteistossa samalla keräten talteen nesteuute ja kiinteä uutejäännös. Vesi- ja maanäytteiden kemiallisen koostumuksen analysointiin sovellettiin puuainekselle kehitettyjä orgaanisia ja epäorgaanisia analyysitekniikoita.

Opinnäytetyössä tarkasteltiin maaperän humuskerroksen kemiallista koostumusta erottelemalla yhdisteitä ja yhdisteryhmiä niiden kemiallisten rakenteiden ja ominaisuuksien perusteella. Humuksen hiiliyhdisteiden mikrobiologinen/entsymaattinen hajotus on hyvin hidasta, eli ne muodostavat maaperän pysyvän hiilivaraston.

Paltamon koealalla selvitettiin myös erilaisten bioenergian korjuutapojen vaikutusta maaperään tarkastellen erilaisten korjuutapojen vaikutusta metsämaaperän hiilivarastojen kemialliseen koostumukseen ja ominaisuuksiin.

Opinnäytetyö liittyy Metlan 3534 hankkeeseen Metsämaan hiilivaraston koko ja varaston koon muutos eri tavoin käsitellyissä metsissä.



Kuva 1. Opinnäytetyössä tutkittava asiakokonaisuus.

2 Metsien ja maaperän hiilivarannot

Metsien hiilivarastot ovat puissa ja muussa kasvillisuudessa sekä maaperässä. Varastojen kasvaessa metsät ovat hiilen nielu ja niiden vähetessä hiilen lähde. Suomen metsien puustossa hiiltä on sitoutunut noin 820 Tg (Liski, Lehtonen, Palosuo, Peltoniemi, Eggers, Muukkonen & Mäkipää 2006, 687–697), kivennäismaaperässä 921 Tg (Ilvesniemi, Forsius, Finér, Holmberg, Kareinen., Lepistö, Piirainen, Pumpanen, Rankinen, Starr, Tamminen, Ukonmaanaho & Vanhala 2002, 69–82) ja soiden turpeessa 5600 Tg (Minkkinen 1999). Puuston kasvussa hiiltä sitoutuu biomassaan ja puista tuleva karike (kuolleet lehdet, neulaset, oksat ja juuret sekä kokonaiset kuolleet puut) kartuttaa maaperän hiilivarastoja (Sievänen, Lehtonen, Ojanen & Salminen 2012, 197).

Maaperän hiilivirroista ja varastoista tiedetään huomattavasti vähemmän kuin itse puustoon sitoutuneesta hiilimäärästä. Hoidetuissa metsissä maaperän hiilitaseen estimointi on hankalaa. Erityisesti hiilitaseen muutoksen mittaus on työteliästä ja kohtuullisen epätarkkaa (Peltoniemi, Mäkipää, Liski & Tamminen 2004, 2078–2091; Mäkipää, Lehtonen & Peltoniemi 2008, 191–210). Maaperän hiilen määrän arvioimiseen käytetään yleisesti mallinnustekniikoita, koska kokeellisten tulosten tuottaminen on kalliimpaa.

Hiilitase on herkkä suure ympäristötekijöiden muutoksille, sillä se on pieni erotus hiilensidonnan ja hiilen vapautumisen, välillä (Magnani, Mencuccini, Borghetti, Berbigier, Berninger, Delzon, Grelle, Hari, Jarvis, Kolari, Kowalski, Lankreijer, Law, Lindroth, Loustau, Manca, Moncrieff, Rayment, Tedeschi, Valentini & John Grace 2007). Hiilidioksidin vapautumiseen ja sitoutumiseen vaikuttavat monet tekijät esimerkiksi maaperän partikkelikoko ja siihen voimakkaasti kytkeytynyt maan vedenpidätyskyky, lämpötila, kasvillisuus, maan ravinteisuus, hapen saatavuus, vuodenaika, sää sekä ilmasto. Boreaalisten metsien suurin hiilivarasto sijaitsee maaperässä (Liski & Lehtonen 2006). Maaperähiili lisääntyy puuston ikääntyessä. (Indufor Oy 2011, 13.)

Puuston hiilivaraston vaihtelu vaikuttaa eniten metsien hiilitaseeseen. Maaperän varastomuutokset jäävät pienemmiksi, mutta maaperän isot hiilivarastot olosuhteiden muutut-

tua orgaanisen aineen hajotustoiminnan kiihtyessä aiheuttavat suuriakin päästöjä. (Sievänen ym. 2012, 197.)

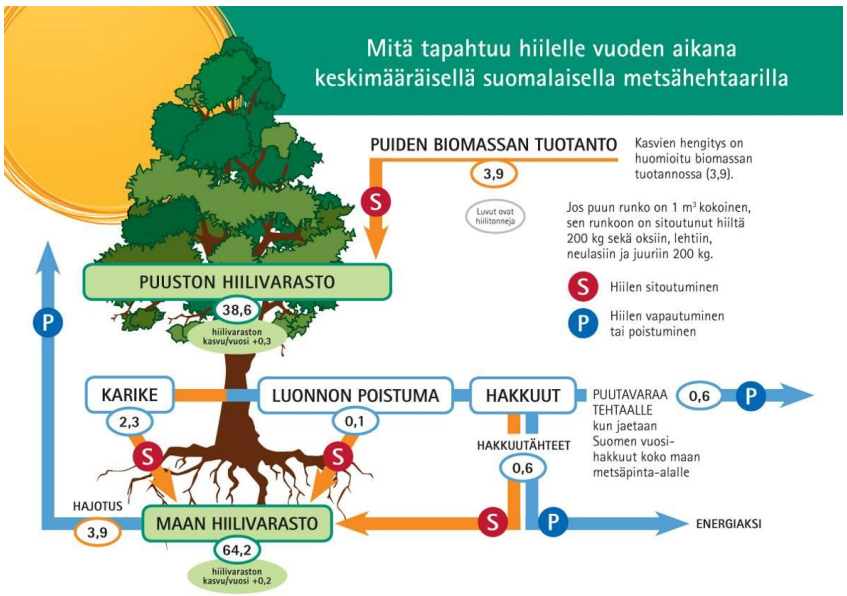
Ilmastonmuutoksen aiheuttama lämpötilan nousu nopeuttaa orgaanisen aineen hajoamista ja ravinteiden mineralisaatiota (Melillo, Steudler, Aber, Newkirk, Lux, Bowles, Catricala, Magill, Ahrens & Morrisseau 2002, 2173–2175). Tämä lisää hiilidioksidipäästöjä mutta myös hiilidioksidia sitovaa fotosynteesiä. Pohjoisen pallonpuoliskon hiilitase vaihtelee alueittain ilmastotekijöiden mukaan. Hiilitase on positiivinen sateisilla alueilla, joissa on enemmän sidottua kuin vapautettua hiiltä, ja negatiivinen kuivilla alueilla. (Indufor Oy 2011, 8.)

2.1 Puun energiakorjuu ja hakkuut

Energiapuun korjuussa metsistä poistetaan suuria määriä oksiin, latvuksiin ja kantoihin sitoutunutta hiiltä, joka muutoin jäisi metsiin maatumaan. Tutkimusten mukaan hakkuutähteiden maatuminen uudistusaloilla etenee siten, että 3 vuoden kuluttua hakkuusta 70 % biomassasta on hajoamatta, 10 vuoden kuluttua 25 % ja 100 vuoden kuluttua alle 5 %. Kantojen hiilestä voi vielä 100 vuoden kuluttua olla jäljellä jopa 20–30 %. Satojen vuosien tarkastelujaksolla puuston biomassasta vain 1–2 % on arvioitu jäävän maaperän hiilivarastoon. (Bioenergiatieto-verkkopalvelu 2015

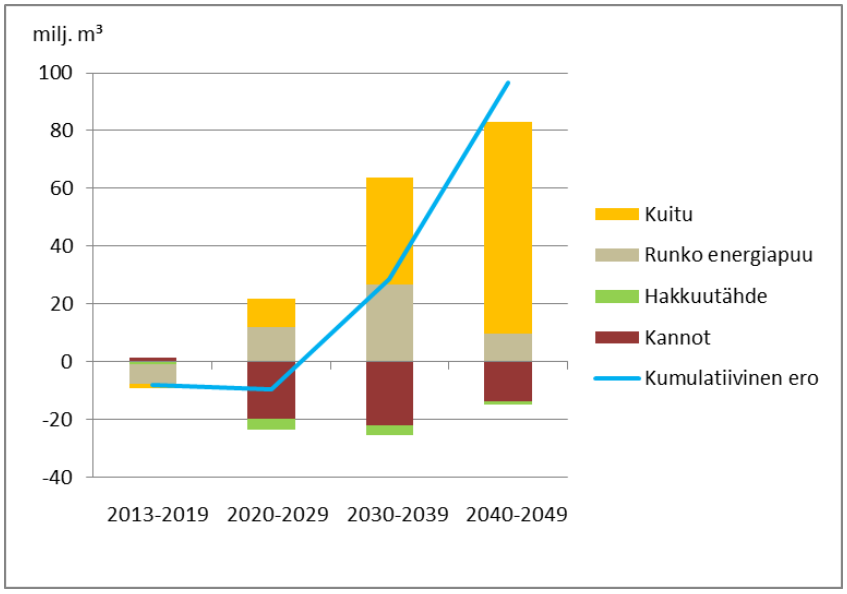
Kasvillisuuteen ja maaperään sitoutuneet hiilivarastot ovat lämpenevässä ilmastossa suurempia kuin nykyilmastossa. Vaikka ilmastonmuutoksen seurauksena kohoava lämpötila ja sadanta kiihdyttävät maaperässä orgaanisen aineksen hajoamista, kasvaa biomassatuotanto ja karikesyöte tätä voimakkaammin ja maaperään sitoutuu muuttuvassa ilmastossa nykyistä enemmän hiiltä. Metsien käsittely vaikuttaa kuitenkin metsien hiilitaseeseen enemmän kuin ilmastonmuutos. (Mäkipää 2012, 140.)

Hakkuissa karikkeen määrä lisääntyy, ja sen lahoamisesta vapautuu enemmän hiiltä, kuin hakkuualalla kasvava uusi puusto ja maaperä ehtivät sitomaan. Suomen metsien hakkuut ovat aiheuttaneet puuston ikärakenteen painottumisen nuorempiin ikäluokkiin. Puuston poistuman jääminen 1970-luvulta lähtien puuston kasvua pienemmäksi yhdessä ikärakenteen muutoksen kanssa on lisännyt metsien keskimääräistä vuotuista kasvua ja puuston kokonaismäärää. Näin ollen metsät vapauttavat hiiltä joitain vuosia päätehakkuun ja harvennusten jälkeen, mutta muuten toimivat kiertoajan puitteissa hiilinieluna. Hiilen vapautumista tapahtuu luonnonpoistumana ja hakkuina, kun taas suurin hiilensitoja on puiden biomassan tuotanto (kuvat 2, 3). (Indufor Oy 2011, 10.)



Kuva 2. Hiilen kulku metsähehtaarilla. (Suomen Metsäyhdistys ry 2011, 20.)

Energiapuun korjuussa maaperän hiilitasetta pienentää varsinaisten hakkuutähteiden keruun lisäksi hakkuualalta poistetut kannot. Kantojen noston vaikutuksen voimakkuutta ympäröivään maaperään ja metsän hiilitaseeseen ei toistaiseksi tunneta tarkkaan, mutta noston aiheuttaman maaperän rikkoutumisen vaikutuksen oletetaan olevan rinnastettavissa varsinaiseen metsänuudistamiseen tähtäävään maanmuokkaukseen (kuvio 1). (Indufor Oy 2011, 13.)



Kuvio 1. Skennaario metsänkäsittelyn vaikutuksista kasvihuonepäästöihin. (Salminen 2015)

Vaikka kokopuun korjuulla ei ole havaittu olevan vaikutuksia maan ravinnevarastojen määrään, maan ekosysteemissä tapahtuu muunlaisia muutoksia. Osalla kasvupaikoista harvennushakkuiden yhteydessä tehty hakkuutähteen korjuu heikensi kasveille käyttökelpoisen typen vapautumista orgaanisen aineen hajotuksessa. Lisäksi hakkuutähteiden korjuu aiheutti pitkäaikaisia muutoksia maan orgaanisen aineen koostumuksessa, esimerkiksi alentamalla joidenkin terpeenien pitoisuuksia. (Sievänen ym. 2012, 56.)

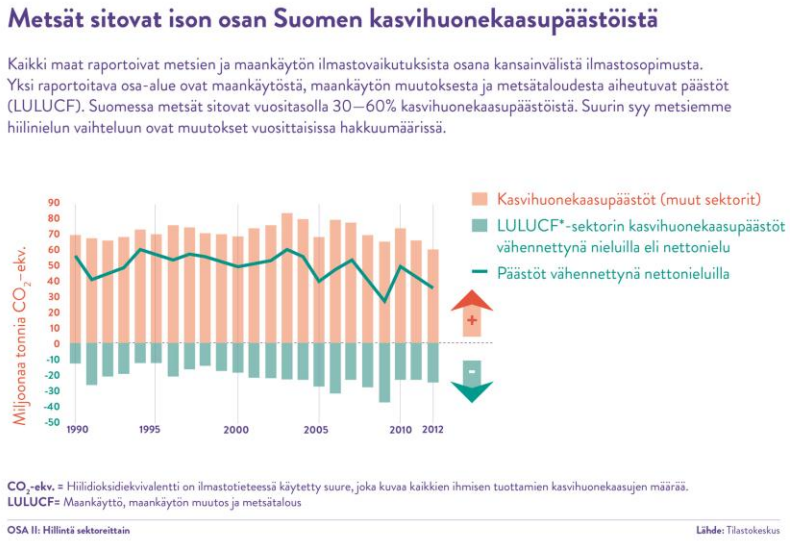
Kuva 3. Metsiin ja puutuotteisiin sitoutuneen sekä varastoituneen hiilen määrä. (Ympäristöministeriö, maa- ja metsätalousministeriö, Työ- ja elinkeinoministeriö & Ilmastoopas.fi 2015)

Puusto alkaa kehittyä ja sitoa hiiltä ilmakehästä itseensä avohakkuun jälkeen. Maaperän hiilivarasto pienenee avohakkuun jälkeen, kun hakkuutähteet hajoavat eikä taimivaiheen puuston kariketuotos riitä vielä korvaamaan hajotuksessa vapautuvaa hiilimäärää. Tämän pienenee ja ilmakehään kertyy hiiltä. Noin 15 vuoden iässä metsän hiilivarasto alkaa kasvaa, minkä metsä sitoo ilmakehästä enemmän hiiltä kuin se sinne vapauttaa. Metsien ollessa 30–40 vuoden iässä ilmakehään vapautuneen hiilen määrä alittaa hakkuun jälkeisen tason ja hiilen sitoutuminen metsään lisääntyy puustonkiertoajan kuluessa loppuun. (Liski, Repo, Känkänen, Vanhala, Seppälä, Antikainen, Grönroos, Karvosenoja, Lähtinen, Leskinen, Paunu & Tuovinen 2011, 11.)

2.2 Kioton sopimus Suomen osalta

Suomi on mukana vuonna 1992 Rio de Janeirossa hyväksytyssä YK:n ilmastosopimuksessa ja vuonna 1997 hyväksytyssä ilmastosopimusta täydentävässä Kioton pöytäkirjas-

sa. Kioton pöytäkirjan tavoitteiden toteutumista seurataan maakohtaisten raporttien avulla. Kioton pöytäkirja velvoittaa Suomea raportoimaan hiilen päästöt ja nielut. Nielut ovat poistuma ilmakehästä, jotka seuraavat metsittämisestä, uudelleenmetsittämisestä ja metsän hävittämisestä, eli maankäytön muutoksista (kuva 4). Tämän lisäksi Suomi on valinnut metsähoidon vapaaehtoisesti raportoitavaksi nielutoimeksi. (Lehtonen 2009, 272–274.)



Kuva 4. Suomen metsien sitomat kasvihuonepäästöt ja hiilinielut. (Ympäristöministeriö ym, 2015).

Suomessa maaperän hiilitaseen muutosten Kioto-raportoinnin apuna käytetään nykyisin ns. Yasso-mallia, jolla lasketaan maaperän hiilimäärät ja hiilivirran muutokset. Laskennassa maaperään tuleva hiilisyöte ennustetaan puustotunnusten perusteella (Liski ym. 2006; Indufor Oy 2011, 13.)

3 Metsät ja maaperä

Suomi on Euroopan metsäisin maa. Suomalainen metsä on puulajistoltaan suurimmaksi osaksi havumetsää. Männyn osuus on 50 % ja kuusen 30 % puuston tilavuudesta. Koivu on hallitseva lehtipuu, ja sen osuus puuvaroista on 17 %. (Metsäntutkimuslaitos 2014.)

3.1 Metsätyypit

Metsät voidaan luokitella niissä kasvavien puulajien tai pintakasvillisuuden perusteella. Suomessa puulajeja on vain muutamia, jotka voivat kasvaa varsin monenlaisilla kasvupaikoilla. Esimerkiksi mänty pystyy kasvamaan kaikkein karuimmilla kalliomailla ja toisessa ääripäässä myös rehevissä lehdoissa. Siksi pelkästään puulajiin pohjautuva luokittelujärjestelmä ei olisi riittävä kuvaamaan esim. metsikön puuntuottokykyä tai ekologisia arvoja. (Metsäverkko 2014.)

Suomessa metsät luokitellaan kenttä- ja pohjakerroksen kasvillisuuden eli pintakasvillisuuden mukaan metsätyypeiksi. Metsätyyppijärjestelmän kehitti professori A.K. Cajander 1900-luvun alussa, ja myöhemmin sitä on tarkennettu useaan otteeseen. (Metsäverkko 2014.)

Suomen metsät jaotellaan suometsiin, kangasmetsiin ja pinta-alaltaan varsin vähäisiin lehtoihin. Kangasmetsät luokitellaan eri ravinteisuutta vastaaviin metsätyyppeihin pintakasvillisuuden mukaan. Vain kaikkein ravinteisimmille kasvupaikoille syntyy lehtoja. Useimmilla metsätyypeillä varpukasvit (puolukka, mustikka, kanerva) muodostavat kenttäkerroksen valtalajiston. Lehdoissa vallitsevina kasveina ovat vaateliaat ruohot ja heinät. (Metsäverkko 2014.)

3.2 Metsämaan maaluokat

Metsämaan maaluokat voidaan ryhmitellä neljään luokkaan: Metsämaa, kitumaa, joutomaa ja muu metsätalousmaa. Metsämaa on puun tuottamiseen käytettyä tai käytettävissä olevaa maata, jolla puuston keskimääräinen vuotuinen kasvu maapohjalle sopivimman puulajikoostumuksen vallitessa ja ohjekiertoaikaa noudatettaessa (=potentiaalinen keskikasvu) on vähintään 1 m3/ha/vuodessa. Kitumaalla potentiaalinen keskikasvu jää 0,1–1 m3/ha/vuodessa. Joutomaa on metsätalouden piiriin kuuluvaa maata, joka on luontaisesti täysin puutonta tai jolla potentiaalinen keskikasvu on alle 0,1 m3/ha/vuodessa. Joutomaalla voi kasvaa vain yksittäisiä, kituliaita tai pensastavia puita. Muu metsätalousmaa on metsätalouteen kuuluvaa muuta maata, kuten metsäautotiet, metsätalouden pysyvät varasto- ja tonttialueet, metsäkokonaisuuteen kuuluvat sorakuopat, riistapellot ym. (Metsäntutkimuslaitos VMI 2014).

3.3 Maalajit

Maalajit voidaan jakaa niiden aineksen ja koostumuksen perusteella kivennäis- eli mineraalimaalajeihin ja eloperäisiin eli orgaanisiin maalajeihin. Kivennäismaalajit koostuvat lajitteista, joita ovat muun muassa hiekka, hieta, hiesu ja savi. Eloperäisen aineksen osuuden pitää olla yli 6 % maalajin massasta, ennen kuin maalaji luokitellaan eloperäiseksi. Kangasmailla syntynyttä ainesta kutsutaan humukseksi ja vesiperäisillä mailla syntynyttä turpeeksi. (Mälkönen 2003, 14–15.)

3.4 Maan orgaaninen aines

Maan orgaaninen aines jaetaan yleensä kahteen luokkaan eli varsinaiseen humukseen ja muuhun orgaaniseen ainekseen. Varsinainen humus on humifioitumisprosessissa syntetisoitunutta ainesta, joka on mikrobien tuottamaa ja vielä osin hajoamatonta rakenteel-

taan erittäin monimutkaista ja pitkäikäistä ainesta. Muu orgaaninen aines on suhteellisen helposti hajoavaa, ja sen tehtävänä on ylläpitää maan biologista aktiivisuutta yllä ja maa elävänä. (Hartikainen 2014, Helsingin yliopisto & Humuspehtoori luennot.)

Metsämaassa on jatkuvasti sekä vanhaa että uutta hajoavaa orgaanista ainesta. Hajotuksen alkuvaiheessa massa häviää nopeasti. Hajotuksen edetessä orgaanisesta aineksesta jää jäljelle yhä vaikeammin hajotettavaa materiaalia ja hajotus hidastuu, mikä johtuu ligniinistä ja hajotuksen yhteydessä muodostuneista humusyhdisteistä. (Laurén & Palviainen 2007, 283; Berg & McClaugherty 2003, 286.) Hajotusta tapahtuu sekä fysikaalisesti että biologisesti. Veden mukana hajoavasta aineksesta poistuu mm. sokereita, aminohappoja ja ravinteista erityisesti kaliumia. Hajoavan aineksen pilkkoutuminen pienempiin osiin mm. jäätymisen ja sulamisen seurauksena lisää hajotukselle altista pintaalaa. Myös maaperäeläimet kykenevät pilkkomaan pienempiä rakenteita. Orgaanisen aineksen ensisijaisia hajottajia ovat kuitenkin sienet ja bakteerit, jotka kykenevät pilkkomaan myös selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniinejä. Sienivaltaiset hajottajaeliöyhteisöt ovat tyypillisiä happamille ja kuiville kangasmaille, kun taas bakteerivaltaiset yhteisöt esiintyvät etupäässä vähemmän happamissa multamaissa. Maaperäeläimet, kuten änkyrimadot, käyttävät ravintonaan sieniä ja bakteereja ja siten säätelevät niiden biomassaa ja ravinnevarastoja. (Laurén ym. 2007, 283; Setälä & Huhta 1995, 665–671.)

Orgaanisen aineksen hajotusta säätelevät mm. hajoavan aineksen laatu, hajottajaeliöyhteisön rakenne sekä maan lämpötila ja kosteus. Lehdet ja hienojuuret hajoavat nopeasti, mutta kannot, paksujuuret, kuoret ja oksat hitaasti. Hajoamisnopeutta lisäävät aineksen pieni hiili-typpisuhde, pieni hiili-fosforisuhde ja pieni ligniinipitoisuus (Berg & McClaugherty 2003). Hajotus, kuten muukin biologinen toiminta, vilkastuu kun lämpötila nousee ja kosteus lisääntyy kun taas toisaalta kuumuus ja liiallinen kosteus vähentävät aktiivisuutta. Veden vaivaamilla mailla vallitsevat hapettomat olosuhteet häiritsevät fenolisten yhdisteiden hajotusta. (Laurén ym. 2007, 284)

Maan orgaaniseen ainekseen sisältyvät kasvien soluseinämät, joissa on hemiselluloosaa 10–30 %, selluloosaa 10–60 % ja ligniiniä 5–30 % sekä solujen sisältämät sokeri-, tärkkelys- ja typpipitoiset yhdisteet kuten proteiinit ja peptidit. Lisäksi orgaaniseen ainekseen sisältyy rasvoja, vahoja, hartseja, parkki- ja väriaineita. (Hartikainen 2014.) Maan orgaanisen aineksen merkitys ilmenee maan fysikaalisissa, kemiallisissa ja biologisissa ominaisuuksissa. Fysikaaliset ominaisuudet kuvaavat maan rakennetta. Maan kemiallisiin ominaisuuksiin vaikuttavat orgaanisen aineen hajotessa syntyvät hapot, jotka voivat reagoida muun muassa reagoida metallien, metallioksidien ja hydroksidien kanssa muodostaen erilaisia orgaanisia metallikomplekseja. Orgaanisen aineksen biologisista vaikutuksista tärkein on, se että sen hajotus vapauttaa ravinteita kasvien ja mikrobien käyttöön. (Mälkönen 2003, 89.)

Maaperän eläimet syövät ja pilkkovat karikeainesta ja edesauttavat mikrobien työtä mineralisaatiossa, jossa eloperäinen aines hajoaa lähtötuotteiksi eli hiilidioksidiksi (CO_2) ja vedeksi (H_2O). Hiilidioksidista osa sitoutuu takaisin kasveihin ns. hiilen pienessä kierrossa (Hartikainen 2014). Hiilen hajotessa maaperässä hiili haihtuu hiilidioksidina ilmaan, liittyy osana hajottajaeliön rakenteisiin (immobilisaatio) tai jää suhteellisen pysyvään, fysikaalisesti tai kemiallisesti suojattuun hiiliositteeseen (kuva 5), (Mälkönen 2003, 85).

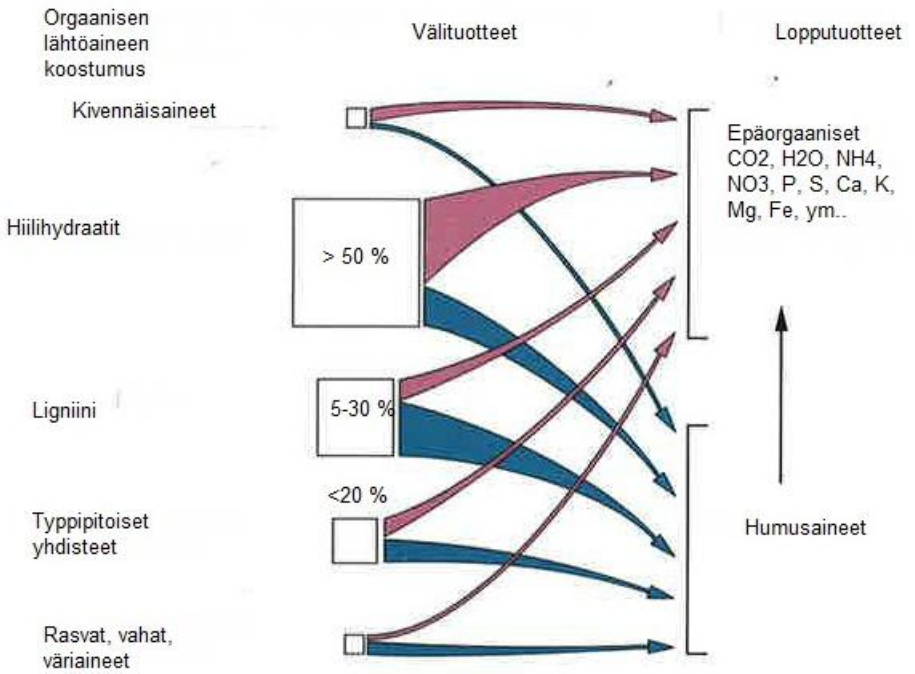
CO2-C
↑
Kasviaineksen C --------> Hajottajayhteisön C
↓
Fysikaalisesti ja kemiallisesti suojatun orgaanisen aineen C

Kuva 5. Kasviainekseen sisältyvän hiilen hajoaminen. (Mälkönen 2003, 85.)

Hajotuksessa vapautuu myös ravinteita kasvillisuuden käyttöön. Karike edustaa eri hajoamisasteilla olevaa helposti hajoavaa orgaanista ainesta. Kasvit saavat kierrätysravinteita käyttöönsä mineralisaatiossa, jossa orgaaninen aines muuttuu epäorgaaniseksi. Hajottajayhteisöt ovat sopeutuneet hyvin erilaisiin olosuhteisiin. Bakteerit ovat nopeita ja tehokkaita ravinteiden vapauttamisessa, ja ne viihtyvät hyväkuntoisessa maassa, joka ei

ole hapanta. Sienet vapauttavat ravinteita hitaammin, koska ne käyttävät suuren osan hajottamastaan aineksesta oman rihmastonsa kasvattamiseen. Sienet selviytyvät happamissa olosuhteissa. (Hartikainen 2014)

Maan mikrobiologinen aktiivisuus on suurinta juuristovyöhykkeessä. Bakteerit käyttävät nopeasti kasviaineksen ”herkullisimmat” ainesosat sokerit, lipidit ja proteiinit. Iso joukko toimijoita on mukana kasviaineksen soluseinien hajotuksessa, jossa sadat sieni- ja bakteerilajit hajottavat selluloosaa ja hemiselluloosaa. Puun ligniinin mikrobiologisesta hajotuksesta vastaavat lahosienet. (Hartikainen 2014.) Maan orgaaninen aines on dynaaminen kompleksi, jossa yhdisteitä hajoaa jatkuvasti ja toisaalta muodostuu uutta orgaanista ainesta (kuva 6; Mälkönen 2003, 81).



Kuva 6. Maan orgaanisen aineen koostumus ja hajoaminen (Mälkönen 2003, 81).

Maan orgaanisen aineksen laatua kuvataan yleisesti hiilen (C) ja typen (N) kokonaispitoisuuksien suhteella, karikkeen alhainen C/N-suhde edistää sen hajoamista hajotuksen alkuvaiheissa. Kasviaines, jonka C/N-suhde on < 20–25, rakenne hajoaa useimmiten nopeasti kun karikkeen C/N-suhteen ollessa korkea sen hajotusnopeutta ennakoi C/N-

suhdetta paremmin joko sen ligniini- tai polyfenolipitoisuudet tai näiden yhdisteiden suhde typpipitoisuuteen. Karikkeen C/N-suhteen vaikutus hajoavuuteen ei ole suoraviivainen, koska typpi vaikuttaa eri tavalla hiilihydraattien ja ligniinin hajoamiseen. Ligniinin hajotusta, joka määrää pitkälti metsäkarikkeen hajoamisnopeuden, hidastaa karikkeen korkea typpipitoisuus ja nopeuttaa karikkeen korkea selluloosapitoisuus. (Mälkönen 2003, 88.)

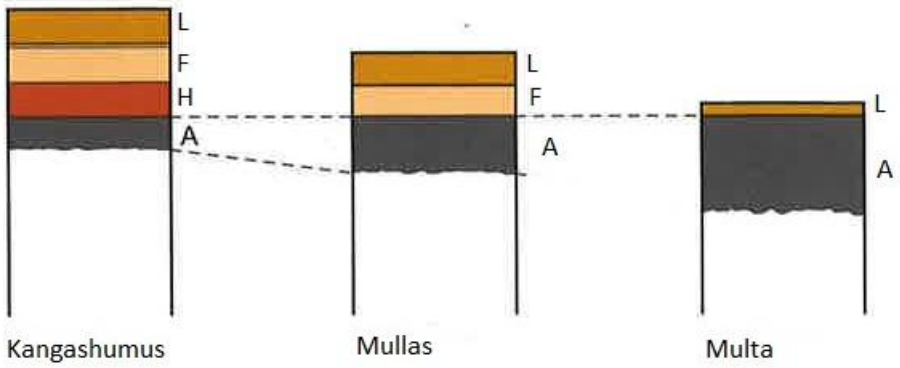
Orgaanisen aineksen määrä maassa riippuu kasvillisuuden tuottamasta karikemäärästä ja hajoamisnopeudesta. Metsämailla muodostuu kasvillisuuden laadusta, hajottajaeliöstöstä ja eri kasvupaikkatekijöiden mukaan erilaisia humustyyppejä. Kangasmailla erotetaan kolme päätyyppiä: kangashumus, mullas ja multa. (Mälkönen 2003, 134.)

Humus on yhteyttämisessä sidotun hiilen varasto maassa, mutta kaikki maassa oleva orgaaninen aines ei ole kuitenkaan humusta. Humus on syntetisoitu maahan mikrobiologisen hajotuksen lopputuotteista, ja se on erittäin vaikeasti hajoavaa ainesta. Se ei toimi ravinteiden lähteenä vaan reaktiokomponenttina. Valtaosa eloperäisestä aineksesta hajoaa takaisin hiilidioksidiksi, vedeksi ja ravinteiksi. Humussynteesiin jää tällöin hyvin vähän raaka-ainetta. Prosessi on hidas, mutta tuote erittäin kestävä, sillä puoliintumisaika on satoja vuosia, jopa tuhat vuotta. Humus osallistuu maassa fysikaalis-kemiallisiin prosesseihin, mutta se ei pidä sellaisenaan yllä mikrobiologista aktiivisuutta. (Hartikainen 2014.)

Maasta peräisin olevan humuksen muodostuminen riippuu kasvillisuuden laadusta, maaperän bakteerien aktiivisuudesta, vesi- ja lämpöolosuhteista sekä maan fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. Lisäksi humuksen määrään vaikuttavat ympäristön ioniset yhdisteet ja pH. (Kurri 2011.)

Orgaanisen aineen kertymisessä ja eri humustyyppien kehittymisessä kangasmailla voidaan pintamaata kuvatessa löytää kerroksia, joita kutsutaan karikekerrokseksi, multau-

tumiskerrokseksi, humuskerrokseksi sekä humuksen sekaiseksi kivennäismaan pintakerrokseksi (kuva 7).



Kuva 7. Orgaanisen aineen kertyminen ja eri humustyyppien kehittyminen kangasmailla L = karikekerros, F = multautumiskerros, H = humuskerros ja A = humuksen sekainen kivennäismaan pintakerros. (Mälkönen 2003, 135.)

3.5 Vaikealiukoinen ja liukoinen humus

Vaikealiukoinen humus, ns. humushappo on tärkeä ja kestävä hiilinielu, joka ei hajoa helposti. Se on hyvä reaktiokomponentti, joka pidättää ravinnekationeja kasveille käyttökelpoiseen muotoon ja toimii ravinnekationien käteisvarastona. Vaikealiukoinen humus edistää esimerkiksi fosforin (P) ja molybdaatin (Mb) käyttökelpoisuutta kilpailemalla niiden kanssa samoista kiinnittymispaikoista, jolloin se täyttää oksidipintoja ja hankaloittaa esimerkiksi fosforin (P) voimakasta sitoutumista. Vaikealiukoinen humus toimii puskuriaineena pH:n alenemista vastaan sitomalla positiivisia vety (H^+)-ioneja. Happamoituneissa kivennäismaissa humushapot sitovat haitallista alumiinia (Al^{3+}) haitattomaan muotoon. Vapaa Al^{3+} on myrkyllistä kasveille, joka tyrehdyttää juurten kasvun. Humushapot kilpailevat maassa olevien yhdisteiden kanssa reaktiopinnoista, jolloin vaikealiukoinen humus vähentää haitallisista raskasmetalleista mm. lyijystä (Pb) aiheutuvia riskejä. Humushappojen liukoisuus ja ”saostuminen” ovat riippuvaisia pH:sta. (Hartikainen 2014)

Liukoinen humus, ns. fulvohapot, edistää kiviaineksen rapautumista ja ravinteiden vapautumista. Happamissa metsämaissa fulvohapot sitovat vapautuvia metalleja itseensä ja kuljettavat niitä. Fulvohapot edistävät metallisten hivenravinteiden sinkin (Zn), kuparin (Cu), mangaanin (Mn) ja raudan (Fe) saatavuutta ja ne muodostavat liukoisia kompleksiyhdisteitä, jotka liikkuvat juurten pinnoille. (Hartikainen 2014.)

4 Puun rakenne

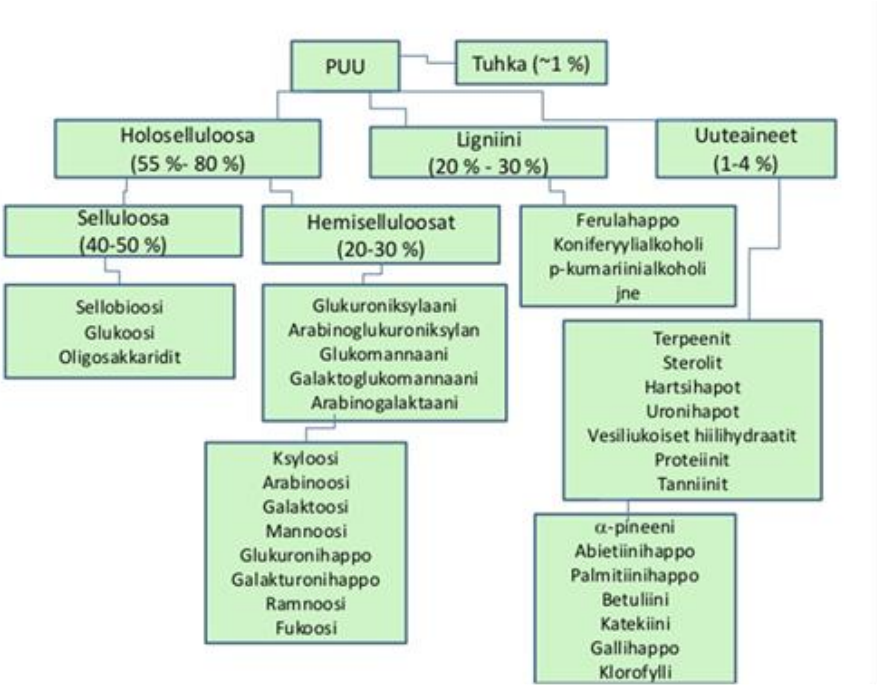
Puu on monivuotinen puuvartinen kasvi. Puut jaetaan havupuihin ja lehtipuihin. Puuyksilö koostuu rungosta, oksista ja juuristosta, jotka kaikki vaikuttavat puun kasvuun. Puun eri osat muodostuvat puusolukoista, joiden tehtävänä on nesteiden johtaminen ja ravinteiden varastointi. Puusolukot rakentuvat soluista, joiden pääasiallisina rakennusaineina ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Muiden kasvien soluseinät ovat muodostuneet selluloosasta, hemiselluloosasta ja pektiinistä. (Jääskeläinen & Sundgvist 2007, 11.)

Puu sisältää sekä kuiva-ainetta, että puuhun sitoutunutta vettä. Kuiva-aine sisältää 50 % hiiltä (C), 41% happea (O), 6% vetyä (H) ja loppu on lähinnä, typpeä (N), rikkiä (S) sekä tuhkaa. (Bioenergia neuvoja 2015.) Tuhka koostuu pääasiassa kationisista ravinteista kaliumista (K), kalsiumista (Ca), magnesiumista (Mg) ja natriumista (Na).

Puut koostuvat kolmesta rakenteellisesta pääryhmästä: holoselluloosa, ligniini ja uuteaineet. Holoselluloosa koostuu selluloosasta ja hemiselluloosasta eli kemiallisen rakenteen sisältämistä sokereista. Hiilihydraatit pilkkoutuvat monosakkarideiksi ja uronihapoksi. Ligniini sisältää fenolisia yhdisteitä. Uuteaineet ovat pienimolekyylisiä yhdisteitä, jotka voidaan uuttamalla eristää puusta.

Eri puulajien koostumukset eroavat toisistaan huomattavasti. Suomen pääpuulajien keskimääräiset osuudet ovat: holoselluloosa (55–80 %), ligniini (20–30%) ja uuteaineet (1–4 %) (kuva 8).

Selluloosan osuus puusoluista on esimerkiksi männyllä noin 40 %, hemiselluloosan 20–35 % ja ligniinin 25–30 % ja muiden uuteaineiden alle 5 %. (Jääskeläinen ym. 2007, 16.)



Kuva 8. Puun keskimääräiset koostumukset.
(http://www.slideshare.net/SitraEkologia/heli-siren-1552013-puuperisist-raakaaineista)

Epäorgaanisia yhdisteitä on Suomessa kasvavissa puissa hyvin vähän, vain noin 0,1–1 % puun kuivapainosta. Epäorgaanisten yhdisteiden pitoisuuksiin vaikuttaa eniten puun maantieteellinen kasvupaikka, ja myös muilla kasvuolosuhteilla on vaikutusta. Lauhkean alueen puissa ei epäorgaanisia yhdisteitä juuri esiinny, kun taas trooppisilla alueilla niiden pitoisuus voi olla jopa 5 % puun kuivapainosta. Yleisimpiä puussa esiintyviä epäorgaanisia alkuaineita ovat kalsium (Ca), kalium (K) ja magnesium (Mg). Näiden ohella puissa on pienempinä pitoisuuksina mangaania (Mn), natriumia (Na), fosforia (P), rautaa (Fe) ja muita epäorgaanisia aineita. (Jääskeläinen ym 2007, 105–106.)

5 Metsämaan kemialliset ominaisuudet

Maaperän kemiallisten ominaisuuksien muutokset, kuten happamoituminen ja rehevöityminen, vaikuttavat puihin joko suoraan tai epäsuorasti maaperän eliölajien eloperäisten aineiden hajotusprosessien kautta. (Mälkönen 2003, 67–68.)

Maan happamuus kuvaa maaperän vetyionikonsentraatiota. Se riippuu dissosioitumiskykyisten H- sekä Al- ja Fe-ionien osuudesta maassa sekä vapaina tai vaihtopaikkoihin pidättyneinä olevista kationeista. Vaihtopaikoille pidättyneet ja maaliuoksessa vapaina olevat kationit ovat tasapainossa, minkä vuoksi happamien kationien osuuden kasvaessa myös maaliuoksen happamuus kasvaa. Happamuus ilmaistaan tavallisesti pH-asteikolla. Liuoksen pH:lla tarkoitetaan protonien (vetyionien) konsentraation negatiivista logaritmia:

$$pH = -\log (H^+)$$

Maan pH ei ole yhtä täsmällinen käsite kuin liuoksen pH, sillä H^+-ioneita, jotka aiheuttavat maan happamuuden, on neljää eri tyyppiä. Näitä tekijöitä ovat vapaina maaliuoksessa olevat vetyionit, vaihtopaikkojen pidättyneet vetyionit, happamien kationien (esim. Al^{3+}, Fe^{3+}) hydratoituessa vapautuvat vetyionit ja maan pH:n noustessa orgaanisten yhdisteiden funktionaalisista ryhmistä dissosioitumisen tuloksena vapautuvat vetyionit. Maan happamuuden komponenttien määritys voidaan tehdä liettämällä maanäyte veteen, jolloin vesilieteseoksesta mitattua pH:ta käytetään kuvamaan maan happamuuden intensiteettiä eli senhetkistä happamuutta ja vapaina maaliuoksessa olevia vetyioneja. (Mälkönen 2003, 67–68.)

Havupuumetsien maaperä on luonnostaan hapanta. Havupuille otollisin maaperän pH on 4,7–5,5. Tätä happamassa puiden kasvu hidastuu, koska niiden ravinnonotto vaikeutuu. Kun maaperän pH laskee alle neljän, puustolle tärkeiden ravinteiden huuhtoutuminen lisääntyy. Toisaalta happamuuden muutos johtaa puiden juurille myrkyllisten aineiden kuten alumiinin liukenemiseen. (Metsäntutkimuslaitos 2014.)

Myös eloperäisen aineen hajoaminen hidastuu happamassa maaperässä, jolloin kasvien typensaanti heikkenee. Maaperän lisääntynyt happamuus hävittää metsästä monet helposti hajoavat, typpipitoista kariketta tuottavat kasvit. Rehevöityminen puolestaan näkyy maassa ekosysteemissä puuston kasvun lisääntymisenä. Kasvun lisääntyminen aiheutuu erityisesti typpilaskeumista, mutta myös ilmakehän kohonnut hiilidioksidipitoisuus. (Metsäntutkimuslaitos 2014.)

Kationin vaihto on yksi maan tärkeimmistä kemiallisista ominaisuuksista, jolla tarkoitetaan maan kykyä pidättää positiivisesti varattuja ioneja vaihtopaikoilla. Kationeilla on keskeinen merkitys sekä kasvien ravitsemuksessa (esim. Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, $NH4^{+}$), että maan happamoitumisessa (esim. H^{+} ja Al^{3+}). Kationien vaihtopaikkoina toimivat kolloidisten maahiukkasten negatiiviset varaukset, joita on pääasiassa humuksessa ja savimineraaleissa. Maan kationinvaihtokyky riippuu siten näiden ainesten määristä. (Mälkönen 2003, 63)

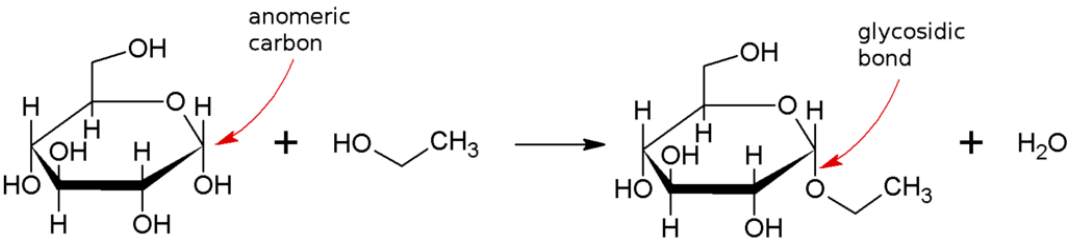
Anionien vaihto eli negatiivisen varauksen omaavien ionien pidättymisessä maahan on kysymys vastaavasta ilmiöstä kuin kationinvaihdossa. Maassa yleisesti esiintyviä anioneja ovat sulfaatti (NO_3^{-}), kloridi (Cl^{-}), vetyfosfaatti ($H_2PO_4^{-}$), vetykarbonaatti (HCO_3^{-}), boraatti ($B(OH)_4^{-}$), sulfaatti (SO_4^{2-}), molybdaatti (MoO_4^{2-}), vetyfosfaatti (HPO_4^{2-}), fosfaatti (PO_4^{3-}) ja silikaatti (SiO_4^{4-}). Anionien vaihtopaikat voivat olla orgaanista tai epäorgaanista alkuperää. (Mälkönen 2003, 68.)

6 Metsämaiden ja puiden kemialliset yhdisteet sekä yhdisteryhmät

6.1 Hiilidyraatit

Hiilihydraatit eli sokerit sisältävät hiiltä, vetyä ja happea. Hiilihydraatit koostuvat rakenteeltaan yksinkertaisista sokereista monosakkarideista ($C_6H_{12}O_6$), disakkarideista ja polysakkarideista (taulukko 1). Tärkeimpiä polysakkarideja ovat tärkkelys, joka on elävien systeemien energiavarasto ja selluloosa, joka on soluseinien rakennusaine kasveissa. (Jääskeläinen ym. 2007, 104.)

Kemiallista yhdistettä, jossa on glykosidisidos, kutsutaan glykosidiksi. Glykosidisidos yhdistää sokeriosan eli glykonin toiseen osaan eli aglykoniin (kuva 9), jos aglykonina on hiilihydraatti, kyseessä on oligo- tai polysakkaridi. Glykosidisidos on kovalenttinen sidos, joka muodostuu kahden hydroksyyliryhmän välille. (Wikipedia 2014.)



Kuva 9. Glykolisidoksen muodostuminen. (Wikipedia 2014).

Oligosakkaridi on molekyyli, joka sisältää noin 2–10 monosakkaridia, jotka ovat sitoutuneet glykosidisidoksella toisiinsa. Monosakkaridien lukumäärän mukaan olikosakkaridit nimetään di-, tri-, tetrasakkarideiksi. (DIXON 1980, 1518.)

Lyhennetyt nimet ja symbolit oligosakkarideille on mahdollisuuksien mukaan rajoitettu kolmeen kirjaimeen, jotka yleensä ovat alkuperäisen nimen kolme ensimmäistä kirjainta (taulukko 1). (DIXON 1980, 1518.)

Taulukko 1. Oligosakkaridit ja niiden symbolit.

Sakkaridi		**Symboli**
Alloosi	Allose	= All
Altroosi	Altrose	= Alt
Galaktoosi	Galactose	= Gal
Glukoosi	Glucose	= Glc
Guloosi	Gulose	= Gul
Aldoheksoosi	Idose	= Ido
Mannnoosi	Mannose	= Man
Taloosi	Talose	= Tal
Arabinoosi	Arabinose	= Ara
Lyksoosi	Lyxose	= Lyx
Riboosi	Ribose	= Rib
Ksyloosi	Xylose	= Xyl
Ramnoosi	Rhamnose	= Rha
Fruktoosi	Fructose	= Fru
Fukoosi	Fucose	= Fuc

Kolme yleisintä monosakkaridia ovat glukoosi, mannoosi ja galaktoosi. Kun aloitetaan glyseraldehydistä ja pidennetään ketjua uudella CH(OH)-ryhmällä, saadaan uusi monosakkaridiperhe, tetroosit. Tetrooseissa on nelihiilinen runko, jossa on kaksi epäsymmetristä hiiltä. Lisäämällä seuraavat CH(OH)-ryhmät saadaan pentooseja ja edelleen heksooseja. Luonnossa esiintyvät tetroosit ovat d-erytroosi ja d-treoosi. Ketjun pidentyessä useampi stereoisomeeri tulee mahdolliseksi. Pentooseilla on jo kahdeksan mahdollista isomeeriä, joista neljä ovat luonnollisia: d-riboosi, d-arabinoosi, d-ksyloosi ja d-lyksoosi. Kahdeksan luonnon d-heksoosia ovat glukoosi, mannoosi, galaktoosi (kuva 10), alloosi, altroosi, guloosi, idoosi ja taloosi. (Otavan opisto 2015)

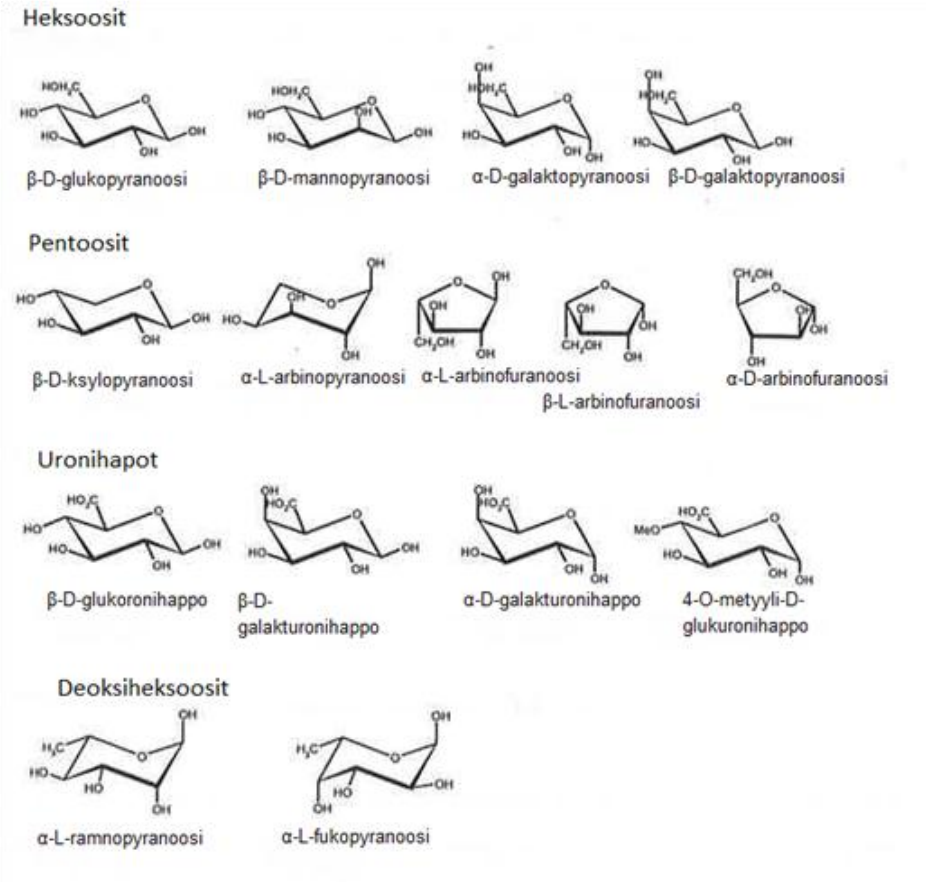
Yhdisteitä, joilla on sama molekyylikaava mutta erilainen molekyylirakenne, sanotaan toistensa isomeereiksi. Rakenteen erilaisuudesta johtuu myös isomeerien toisistaan poikkeavat kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet (taulukko 2). Isomeria on erittäin yleistä juuri orgaanisessa kemiassa. Tämä johtuu hiiliatomien taipumuksesta muodostaa

ketju- ja rengasrakenteita, σ- ja π-sidosten ominaisuuksista sekä siitä, että erilaisia funktionaalisia ryhmiä on paljon. (Wikibooks 2015.)

Edessä oleva pieni kirjain eli enantiomeeri voidaan nimetä sen mukaan mihin suuntaan se kääntää tasopolaroitua valoa. Mikäli se kiertää valoa myötäpäivään, enantiomeeriä merkitään + :lla tai d:llä = dextrorotatory " myötäpäivään" ja vastapäivään kiertävää - :lla ja l:llä = levorotatory " vastapäivään". Kaikki sokerit ovat yksinkertaista d-mallia, aminohapot ovat l-mallia. (Wikibooks 2015.)

Taulukko 2. Yleisimpien sokerien ja sokerialkoholien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Taulukossa merkittyjen symbolien selitys: sulamispiste (T_m), vesiliukoisuus (VL) 25 ºC:ssa, liukoisuusenergia (Q_L), moolimassa (M), ominaisrotaatio (OR) 20 °C:ssa, suhteellinen makeus (SM) ja tiheys (ρ). (Silander 2002, 15)

Nimi	**Rakenne kaava**	**T_m, °C**	**VL, g/100 ml**	**Q_L, cal/g**	**M, g/mol**	**OR, º**	**SM, -**	**ρ, kg/m3**
DL-arabinoosi	$C_5H_{10}O_5$	164-165			150			1,58
D-riboosi	$C_5H_{10}O_5$	87			150	-23,1		
α-D-ksyloosi	$C_5H_{10}O_5$	145			150	18,8		
α-D-glukoosi	$C_6H_{12}O_6$	146			180	52,7	0,6-0,7	
α-D-mannoosi	$C_6H_{12}O_6$	133			180	14,1		1,54
α-L-ramnoosi	$C_6H_{12}O_5$	93-95			164			
D-maltoosi	$C_{12}H_{22}O_{11}$	110			342			
D-glusitoli (sorbitoli)	$C_6H_{14}O_6$	112	235	-26,5	182	-1,8	0,5-0,6	
Ksylitoli	$C_5H_{12}O_5$	95-97	200	-36,6	152		0,9-1,0	



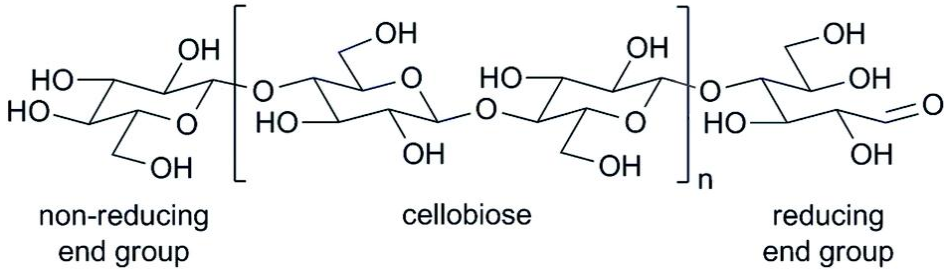
Kuva 10. Heksoosit, pentoosit, uronihapot ja deoksiheksoosit. (Jääskeläinen ym. 2007, 74)

Havupuissa on tyypillisesti enemmän mannoosia ja galaktoosia ja vähemmän ksyloosia ja aseloituja hydroksyyliryhmiä kuin lehtipuissa. Puun polysakkaridit muodostuvat lähinnä heksooseista. (Aalto yliopisto 2014)

6.2 Selluloosa

Selluloosa on yleisin luonnon lineaarinen polymeeri, joka kostuu toisiinsa sitoutuneista glukoosiyksiköistä. Selluloosan jokainen glukoosiyksikkö sisältää kolme vapaata hydroksyyliryhmää (-OH), jotka sijaitsevat C2, C3 ja C6 asemissa (kuva 11).

Näillä hydroksyyliryhmillä on voimakas taipumus muodostaa vetysidoksia sekä saman selluloosaketjun glukoosiyksikön välillä että eri selluloosaketjujen glukoosiyksiköiden välillä. (Jääskeläinen ym. 2007, 65–66.)



Kuva 11. Selluloosan rakenne.

Selluloosa on luonnon yleisin polymeeri. Kasvien ohella sitä tuottavat myös alkeelliset organismit bakteerit, sienet ja levät. Selluloosa on myös puun soluseinän pääkomponentti. (Jääskeläinen ym. 2007, 65–66.)

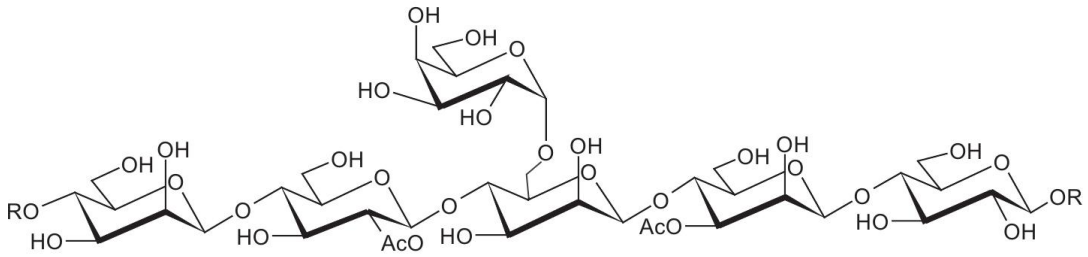
Selluloosan hajoamisen nopeus riippuu orgaanisen aineksen rakenteesta ja koostumuksesta, sekä ympäristöolosuhteista, kuten lämpötilasta, kosteudesta ja happamuudesta. Nämä tekijät määräävät suurelta osin sen, millaiset eliöt ja entsyymit katalysoivat hajotusta. Orgaanisen aineksen hajoamista Suomen metsämaissa hidastavat alhainen lämpötila, alhainen pH ja ajoittain toisaalta kuivuus. Myös liiallisesta märkyydestä johtuva hapen puute hidastaa hajoamista. Välttämättömien ravinteiden niukkuus saattaa rajoittaa hajottajien toimintaa. Etenkin typpeä on yleisesti hajottajilla niukasti käytettävissä. Siksi hajoaminen on hidasta, vaikka hajotettavaa ainesta olisi tarjolla runsaasti. (Häkkinen 2008, 300–303.)

6.3 Hemiselluloosa

Hemiselluloosasta käytetään usein nimitystä polyoosit, ja sitä on puussa noin 20–30 %. (Jääskeläinen ym., 83). Puun rungon, oksien, juurien ja kuoren hemiselluloosakoostumukset poikkeavat huomattavasti toisistaan (Aalto yliopisto 2015).

Hemiselluloosat ovat haaroittuneita heteropolysakkarideja (kuva 12). Hemiselluloosat koostuvat erilaisista monosakkarideista, joiden päätyypit ovat heksoosit (D-glukoosi, D-mannoosi ja D-galaktoosi), pentoosit (D-ksyloosi, L-arabinoosi, D-arabinoosi), deoksi-heksoosit (L-ramnoosi (6-deoksi-L-mannoosi), L-fukoosi (6-deoksi-L-galaktoosi) sekä uronihapot, joita ovat 4-O-metyyli-D-glukuronihappo, D-glukoronihappo ja D-galakturonihappo. Uronihapot ovat orgaanisia yhdisteitä. Ne ovat muodostuneet al-doosisokerien hapettuessa, kun rakenteeseen kiinnittyy karboksyylihapporyhmä. (Aalto yliopisto 2015.)

Epäsäännöllisen ketjurakenteen vuoksi hemiselluloosat ovat vesiliukoisia ja amorfisia yhdisteitä. Eri puulajeissa on erilaisia sokereita esimerkiksi havupuissa on galaktoglu-komannaania ja lehtipuissa ksylaania. (Aalto yliopisto 2015.)



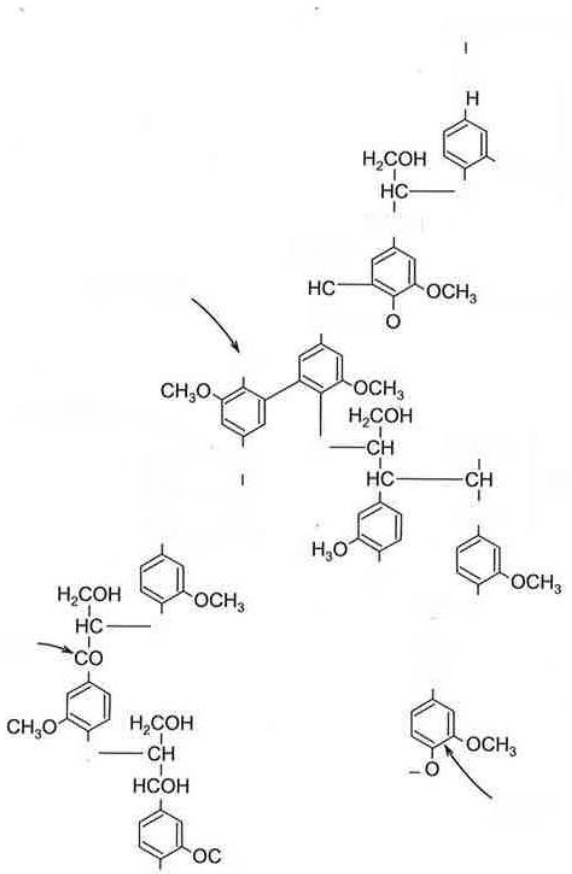
Kuva 12. Hemiselluloosan rakenne.

6.4 Ligniini

Ligniini on haaroittunut ja verkkomainen luonnon polymeeri, joka koostuu toisiinsa eri-laisin hiili- (C–C) ja eetterisidoksin (C–O–C sidokset) kiinnittyneistä fenyylipropanyy-liyksiköistä (kuva 13). Ligniini on aromaattinen yhdiste, jota esiintyy putkilokasvien so-luseinämissä. Ligniini on erittäin vaikeasti hajoavaa ja sen hajoaminen voi kestää maa-perässä, jopa yli tuhat vuotta. Vain valkolahosieni voi hajottaa ligniinin rakenteen ko-konaan. Ligniini on myös yksi humuksen tärkeä lähtöaine. (Häkkinen 2008, 300–303.)

Kasveissa oleva ligniini koostuu pääasiassa kolmenlaisista monomeeriyksiköistä, jotka eroavat toisistaan aromaattiseen renkaaseen liittyvien metoksyyliryhmien lukumäärän perusteella (Jääskeläinen ym. 2007, 84). Ligniini koostuu aromaattisista fenyylipropaaniyksiköistä. Kasveissa esiintyvän ligniinin monomeeriyksiköt eli prekursorit ovat para-kumaryyli-, koniferyyli- ja sinapyylialkoholi.

Ligniinin kemiallinen koostumus vaihtelee eri kasvilajeilla. Ligniinin kemiallinen rakenne määrittää sen ominaisuudet ja käyttäytymisen puun kemiallisen prosessoinnin aikana. (Jääskeläinen ym. 2007, 92). Puussa oleva natiivi ligniini ei käytännössä liukene orgaanisiin liuottimiin, mikä hankaloittaa ligniinin analysointia. Ligniini on pääasiassa sitoutunut puun hemiselluloosiin (Jääskeläinen ym. 2007, 93).

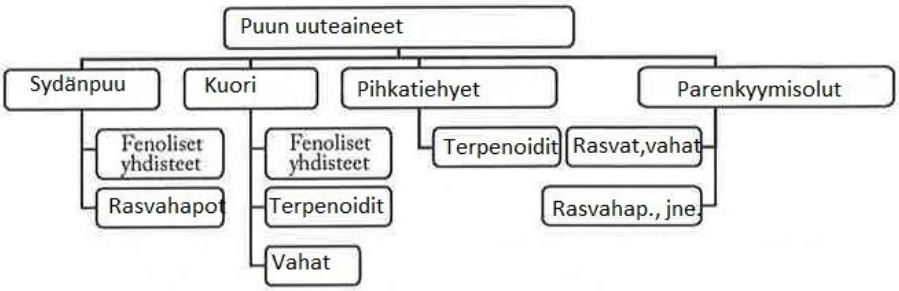


Kuva 13. Ligniinin rakennekaava. (Jääskeläinen ym 2007, 91)

Metsämaan ligniinin kokonaismäärän avulla voidaan kuvata metsämaan orgaanisen aineen hajoavuutta. Ligniinimolekyylin rakenteelliset muutokset antavat tietoa ligniinin alkuperästä sekä hajoamisasteesta. (Häkkinen 2008, 300–303.)

6.5 Uuteaineet

Puun uuteaineet ovat erilaisia fenolisia yhdisteitä (kuva 14), joissa aromaattiseen renkaaseen on liittynyt yksi tai useampi hydroksyyliryhmä. Puun uuteaineita muun muassa ovat lignaanit, stilbeenit, kondensoituneet tanniinit ja flavonoidit (Jääskeläinen ym. 2007, 104).



Kuva 14. Puun uuteaineryhmät (Jääskeläinen ym. 2007, 96).

Kaikissa korkeammissa kasveissa esiintyy lukuisia erilaisia fenolisia yhdisteitä, ja niiden rakenteet ja pitoisuudet vaihtelevat suuresti. Jopa eri kasvilajikkeiden välillä on havaittu eroja fenolisten yhdisteiden koostumuksissa ja pitoisuuksissa (Hyvärinen & Keskitalo 2001)

7 Metsämaan analyysitekniikat ja menetelmät

Opinnäytetyön näytteiden analysoinnissa käytettiin Metsäntutkimuslaitoksen Vantaan laboratoriossa käytössä olevia työohjeita joko suoraan tai soveltaen.

Mekaanisessa esikäsittelyssä maanäytteet kuivattiin, seulottiin ja jauhettiin. Tämän jälkeen näytteet uutettiin ASE:lla nopeutetulla kuumavesiuutolla ja neljällä eri uuttolämpötilalla, jotka olivat 40, 75, 125 ja 170 °C. Näiden avulla lähtöaineista eroteltiin uutefraktiot, ja kiinteä uutejäännös kerättiin talteen mahdollisimman tarkasti uuttokammiosta. Näistä mitattiin niiden sisältämien uutteiden/yhdisteiden kemialliset koostumukset erilaisin kemiallisin menetelmin (taulukko 3).

Taulukko 3. Analysointiin käytetyt tekniikat, laitteistot ja menetelmät.

Suure	Tekniikka/Laitteisto	Menetelmä
Uute, kiinteä uutejäännös	ASE	Uutto
Näytteiden kuivaus	Hetosicc	Kylmäkuivaus
Kiintoaine	Lämpökaappi, Heraus	Pipetointi, punnitus
Kuiva-aine, tuhka%	TGA-analysaattori, LECO TGA-600	Maanäytteen kuiva-aine 105 °C, hehkutushäviönä (550 °C)
Vakumointi, hydrolysointi	Thermo Scientific, Heraus vacutherm	Autoklavointi
pH	Metler Toledo FiveEasy	Uutteen pH:n määritys tunnettujen standardien avulla
DC, DIC, DOC	Shimadzu TOC-VCPH/N	Mukaeltu standardista SFS-EN 1484
DN	Shimadzu TOC-VCPH/N	Mukaeltu standardista SFS-EN 12260
Alku- ja hivenaineet	Thermo Scientific iCAP6000 series	Mukaeltu standardista ISO 11885:2007
Ligniini	Spektrofotometri	Liukoinen Klason ligniini, luku 7.5
Hemiselluloosa ja uronihapot	GC kaasukromatografi	Metanolyysi kiinteä luku 10.4
Hemiselluloosa ja uronihapot		Metanolyysi uute luku 10.4
Hemiselluloosan ja uronihapot		Monomeerit uute luku 10.5
Glukoosi		Hydrolyysi, Selluloosan glukoosi luku 10.6

7.1 Vesi liuottimena

Puhtaan veden (H_2O) kriittinen lämpötila (T) on 374,1 ºC, kriittinen paine (ρ) 218,3 atm, dielektrisyysvakio (ε) 78,5 (25 ºC:ssa), dipolimomentti (μ) 1,85 D, polaarisuus (α) 1,5 (10–24cm^3) ja liukoisuusparametri (δ) 23,5 cal/cm^3 (20 ºC:ssa) (Hartonen 1999, 11–

58). Ionin ja liuottimen välisten vuorovaikutusten voimakkuuksista kertoo dielektrisyysvakio (ε). Hyvällä liuottimella $\varepsilon \geq 30$. Tällöin voidaan sanoa elektrolyytin ionidissosiaation tapahtuvan kokonaan. (Riekkola 2002, 3865–3883.)

Alikriittisellä vedellä tarkoitetaan vettä, joka on kriittisen lämpötilansa (374 °C) alapuolella nestemäisessä tilassa. Nestemäinen tila on saavutettu paineen avulla. Veden dielektrisyysvakio pienenee veden lämpötilan noustessa ilman, että vedellä tapahtuu faasimuutosta. Alikriittisen veden dielektrisyysvakion aleneminen johtuu pääasiassa lämpötilan vaikutuksesta ja vain vähän paineesta (Haar, Gallagher & Kell 1984, 266). Lämpötilan kasvaessa 25 ºC:een lämpötilasta 200 °C: seen veden tiheys pienenee noin 25 % alkuperäisestä (Eckert, Bush, Brown & Liotta 2000, 4615–4621).

Vesimolekyylissä vetyatomit muodostavat happiatomin kanssa 104,5º:n sidoskulman. Happi sitoo elektronegatiivisena atomina elektronit lähemmäksi itseään ja saa heikosti negatiivisen osittaisvarauksen. Vedyt jäävät heikosti positiivisiksi. Muodostunut sähköinen dipoli mahdollistaa veden ominaispiirteet. Vetysidosten muodostumisen johdosta vesimolekyylit sitovat vielä nestemäisessä olomuodossakin. Ne ovat assosioituneet useamman molekyylin muodostamiksi ryhmiksi. Assosioitumisaste riippuu lämpötilasta (Eckert ym. 2000, 4615–4621.) Vetysidokset riippuvat voimakkaasti lämpötilasta ja molekyylien orientaatiosta. Vesi luokitellaan voimakkaasti vetysidoksia muodostavaksi liuottimeksi. Syynä ovat korkea dielektrisyysvakio, dipolimomentti sekä liukoisuusparametri. Vesi on huoneenlämpötilassa hyvä liuotin polaarisille ja ionisille yhdisteille. Vesi ionisoituu hieman nestemäisessä olomuodossa, jolloin muodostuu oksonium- ja hydroksidi-ioni (kuva 15). Veden autoionisaatiolla on tärkeä merkitys veden liuotinominaisuuksiin, eli vesi voi toimia happona tai emäksenä. (Hartonen 1999, 11–58.)

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Kuva 15. Vesi ionisoituu hieman nestemäisessä olomuodossa, jolloin muodostuu oksonium- ja hydroksidi-ioni.

Lämpötilan kasvu tehostaa veden dissosioitumista eli hajoamista. Siirryttäessä 25º C:een lämpötilasta 250 ºC:seen veden ionitulo Kw kasvaa yli kolminkertaiseksi. Tästä syystä alikriittinen vesi soveltuu hyvin kemiallisten reaktioiden katalysoimiseen. (Eckert ym. 2000, 4615–4621.). Kemiallisesti samanlaisten yhdisteiden liukoisuus vähenee, kun liuotettavan aineen molekyylimassa kasvaa. Liuotettava aine on liukoinen liuottimeen, jos komponenttien vetovoimat ovat samansuuruisia. Tässä pätee myös perussääntö: ”samanlainen liuottaa samanlaista”. Jos liuotettavan aineen ja liuottimen vetovoimilla on hyvin suuri ero, ne eivät liukene toisiinsa. Jos kuitenkin halutaan liuottaa yhdisteet toisiinsa, täytyy liuokseen lisätä energiaa molekyylien sidosenergioiden suuruinen määrä. Veden solvataatiota kutsutaan hydrataatioksi, ja veden toimiessa liuottimena sen muodostavat molekyylisidokset voivat olla ioni-, dipoli-dipoli-, induktiivisia-, dispersio- ja vetysidoksia (Hartonen 1999, 11–58; Laitinen & Toivonen 1982, 146–147.)

Dielektrisyysvakio on yksi oleellisimmista parametreista tutkittaessa liuotettavan aineen ja liuottimen välisiä vuorovaikutuksia. On kuitenkin muistettava, että dielektrisyysvakio on bulkkiominaisuus eikä yksittäisen molekyylin ominaisuus. Veden korkea arvo suosii ionisten ja polaaristen yhdisteiden liukoisuutta huoneenlämpötilassa. (Hartonen 1999, 11–58.)

Veden liuotinominaisuuksia voidaan säädellä lämpötilan avulla. Veden pintajännitys, viskositeetti ja polaarisuus pienenevät lämpötilan kasvaessa, ja alikriittisen veden aineominaisuudet muuttuvat lähemmäksi orgaanista liuotinta. (Haar ym. 1984, 266; Miller ym. 1998, L55.) Aina veden ei kuitenkaan tarvitse olla ylikriittisessä tilassa jonkin reaktion aikaansaamiseksi, sillä vedellä on jo kriittistä lämpötilaa alemmissa lämpötiloissa fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia, joita voidaan käyttää hyväksi. Tällöin puhutaan paineistetusta kuumasta vedestä reaktioympäristönä. Veden muita etuja ovat myrkyttömyys, räjähtämättömyys, hyvä saatavuus ja edullisuus. Vettä voidaan käyttää hyväksi vihreän kemian prosesseissa ja reaktioissa, joissa sillä korvataan perinteiset orgaaniset ja yleensä myös haitalliset liuottimet. Yhteenvetona todetaan, että vettä voidaan käyttää monipuolisena liuottimena ja reaktioympäristönä sekä huoneen lämpötilassa että korkeissa lämpötiloissa ja paineissa käyttötarkoituksesta riippuen. (Kronholm 2015.)

7.2 Nopeutettu liuotinuutto, ASE

Nopeutettu liuotinuutto, ASE (Accelerated solvent extraction) on uuttotekniikkaa, jossa kiinteät näytteet uutetaan liuottimilla eri lämpötiloissa. Liuottimet pidetään nestemäisinä paineen avulla. Parametreja, joita voidaan säädellä ASE-tekniikassa, ovat käytettävä liuotin, näytteen lämpötila ja uutto-olosuhteet, joihin kuuluu uuttokertojen lukumäärä ja uuttoaika (taulukko 4). Liuottimina voidaan käyttää perinteisiä standardi-neste-uutoissa käytettäviä luottimia. (Richter ym. 1996, 1033–1039.)

Näytteiden uuttoon on hankittu kaupallinen Dionex ASE 350 -laitteisto (kuva 16).

Kuva 16. Dionex ASE-350 -laitteisto ja toiminta.

Taulukko 4. ASE-laitteiston tekniset tiedot

Tekniset määritelmät	Dionex ASE 350
Uuttolämpötila	->200 °C
Näytekammioiden tilavuudet	1, 5, 10, 22, 34, 66 ja 100 ml
Näytekammioiden lukumäärä	24 kpl
Keräysputkien tilavuudet	60 tai 250 ml
Käyttöpaine	1500 psi (100 bar)
Pumpun teho	70 ml/min
Käyttökaasut	Ilma, O_2
	Typpi, N_2
Filtterit	Sellulloosa- tai lasikuitusuodattimet

7.3 Epäorgaaninen ja orgaaninen hiili, TOC-$V_{CPH/N}$

Metsämaan vesiuutteiden orgaaninen hiili muodostuu monista eri hapetusmuodoissa olevista orgaanisista yhdisteistä. Orgaanisen hiilen kokonaismäärä eli TOC (Total organic carbon) on vedessä olevan liuenneen ja liukenemattoman orgaanisen hiilipitoisuuden mitta. Epäorgaaninen hiili on pääsiassa hiilidioksidia, bikarbonaatteja tai karbonaatteja. DOC tarkoittaa liuennutta orgaanista hiiltä näytteen suodattamisen jälkeen. Kokonaishiilipitoisuutta analysoitaessa näyte poltetaan polttoputkessa 720 °C:ssa platinakatalyytin pinnalla hiilidioksidiksi ja typpioksidiksi. Kantajakaasuna käytetään synteettistä ilmaa. Hiilidioksidin määrä mitataan ei-dispersiivisellä infrapunakennolla (NDIR). Typpioksidin annetaan reagoida otsonin kanssa, jolloin muodostuu virittyneessä tilassa olevaa typpidioksidia. Typpidioksidin palatessa alempaan energiatilaan emittoituu valoa, joka mitataan kemiluminisenssi detektorilla. Emittoituneen valon määrä on verrannollinen typpioksidin määrään.

Epäorgaanisen hiilen määrää määritettäessä näytteen annetaan reagoida 25 % fosforihappoliuoksen kanssa. Tällöin näytteessä olevat epäorgaaniset yhdisteet muuttuvat hii-

lidioksidiksi, jonka määrä mitataan NDIR:llä. Orgaanisen hiilen määrä lasketaan vähentämällä epäorgaanisen hiilen määrä kokonaishiilestä: DC – DIC = DOC. Orgaanisen hiilen määrityksessä sovellettiin SFS-EN 1484 -standardia, ja kokonaistypen mittauksessa sovellettiin SFS-EN 12260 -standardia.

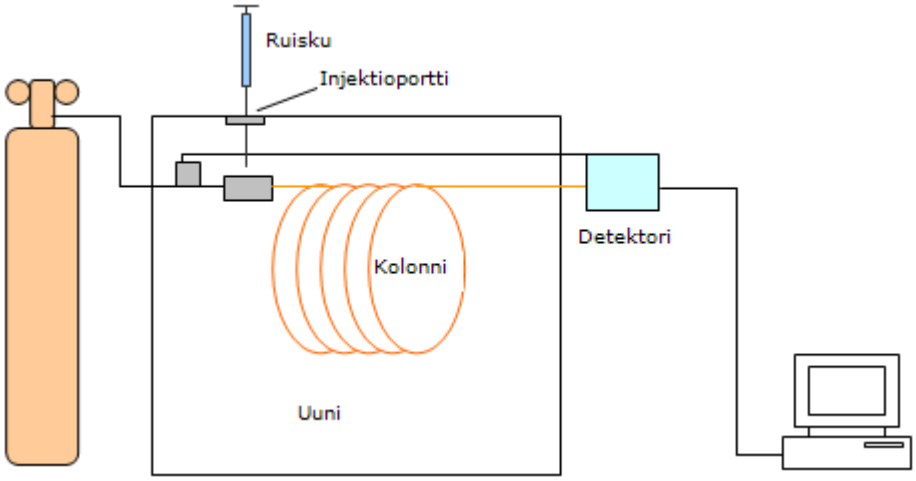
7.4 Pää- ja hivenalkuaineet, ICP

Vesiliukoisten pää- ja hivenalkuaineiden: Alumiini (Al), boori (B), kalsium (Ca), kadnium (Cd), kromi (Cr), kupari (Cu), rauta (Fe), kalium (K), magnesium (Mg), mangaani (Mn), natrium (Na), nikkeli (Ni), fosfori (P), lyijy (Pb), rikki (S), pii (Si) ja sinkki (Zn) pitoisuudet luonnonvesistä (esim. sade-, maa- ja suovedet) sekä erilaisista uuttoliuoksista ICP-emissiospektrometrillä käyttäen Meinhard-sumutinta. Ennen analysointia näytteet suodatetaan ja kestävöidään typpihapolla. Menetelmä on sovellus standardista ISO 11885:2007 (Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)).

Menetelmä perustuu emission mittaamiseen optisella spektroskopialla. Näyte syötetään peristalttisen pumpun avulla sumuttimeen, josta edelleen aerosolina argonkantajakaasun avulla plasmapolttimeen. Plasman korkeassa lämpötilassa (8000–10000 K) pysyvimmätkin aineet dissosioituvat, hajoavat atomeiksi ja virittyvät. Viritystila on pysymätön, ja atomi tai ioni emittoi ylimääräisen energiansa. Kukin alkuaine emittoi sille ominaista useasta eri aallonpituudesta koostuvaa säteilyä. Valo jaetaan hilan avulla spektriksi. Saadun viivaspektrin viivojen intensiteettien avulla voidaan määrittää alkuaineiden pitoisuudet näytteissä.

7.5 Hiilihydraatit, GC

Kaasukromatografia GC (Gas Chromatography) on yksi kromatografian muodoista. Kaasukromatografia on orgaanisen analytiikan perustekniikka, joka soveltuu hajoamattomien höyrystyvien yhdisteiden analytiikkaan (kuva 17). Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasu, ja stationäärifaasina on yleensä neste. Koska erottuminen perustuu yhdisteiden erilaisiin höyrynpaineisiin ja erilaisiin liukoisuuksiin stationäärifaasissa, kyseessä on jakaantumis- eli partitiokromatografia.



Kuva 17. Kaasukromatografin periaatekaavio.

Mitä helpommin yhdisteet höyrystyvät, sitä nopeammin ne kulkevat kolonnissa, joten yhdisteet eluoituvat usein kiehumispistejärjestyksessä. Stationäärifaasin ominaisuudet, kuten poolisuus, saattavat muuttaa eluoitumisjärjestystä. (Jaarinen & Niiranen 2008)

Monosakkaridit, oligomeeriset ja polymeriset hiilihydraatit analysoitiin Shimadzu GC-2010 –kaasukromatografilla (taulukko 5; kuva 18).

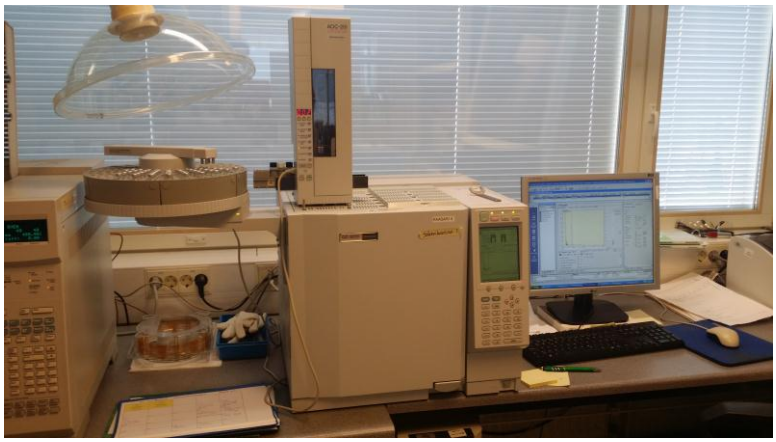
Taulukko 5. GC-laitteiston mittaustekniset tiedot.

GC laitteiston mittaustekniset tiedot:	
GC-laitteisto	Automaattinen Shimadzu AOC-20s -näytteensyöttäjä ja Shimadzu AOC-20i -autoinjektori.
Kolonni	Agilent Technologiesin HP-1-kolonnia (0,25 m, 0,2 mm, 0,11 µm)
Injektiotyyppi	Jakoinjektio
Injektorin, T	260 ºC
Injektointitilavuus	1 µl
Detektori	Liekki-ionisaatiodetektoria (FID), jonka lämpötilaksi säädettiin 290 °C
Paine	100 kPa

Käytettyjen kaasukromatografisten analyysimenetelmien tunnistamat sakkaridit on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Kaasukromatografilla määritetyt polysakkaridit.

Heksoosit	**Pentoosit**	**Uronihapot**	**Deoksiheksoosit**
Mannoosi	Ksyloosi	Glukuronihappo	Ramnoosi
Glukoosi	Arabinoosi	Galagturonihappo	
Galaktoosi		4-O-metyyli-D-glukuronihapo	
Fruktoosi			

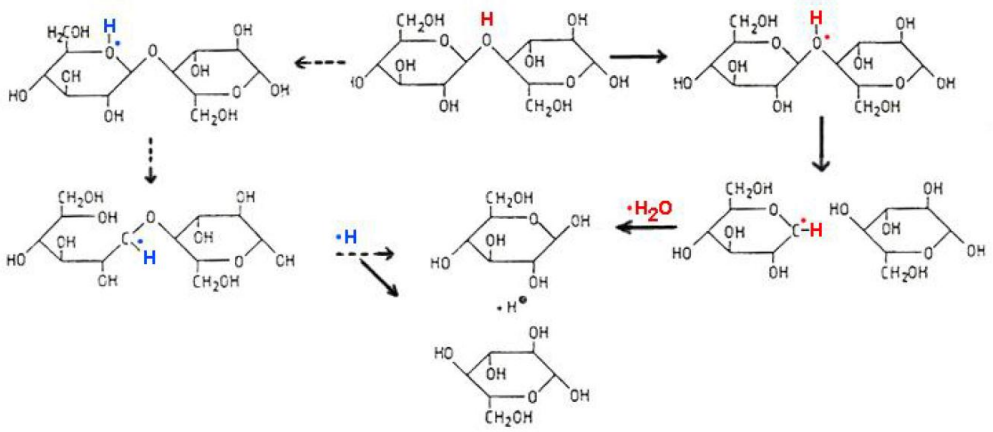


Kuva 18. Shimadzu GC-2010 -laitteisto.

7.5.1 Monosakkaridit, GC

Hemiselluloosaketjut pilkotaan happohydrolyysissä monomeereiksi (kuva 19). Happohydrolyysissä monomeerien saanto on noin 80 %. Happohydrolyysissä monomerisaation lisäksi voi tapahtua sakkaridien muuttumista furfuraaleiksi. (Byman 2010, 14)

Kaasugromatografisessa menetelmässä analysoidaan vapaiden yksittäisten monosakkaridien pitoisuudet, kuten glukoosin, mannoosin, galaktoosin, ksyloosin, arabinoosin, ramnoosin, galaktouronihapon ja glukuronihapon pitoisuudet. Yhdisteet kvantitoidaan malliaineista tehtyjen kalibrointiliuosten avulla.

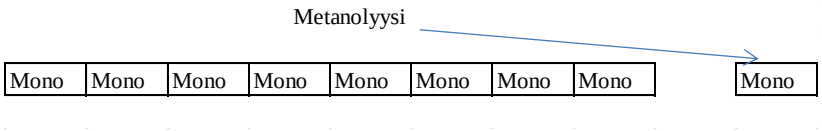


Kuva 19. Happohydrolyysin toimintamekanismi disakkarideille (Byman 2010, 14).

7.5.2 Oligomeriset ja polymeriset hiilihydraatit, GC

Oligomeeriset ja polymeeriset hiilihydraatit lukuun ottamatta selluloosaa hajoitetaan metanolyysissä. Menetelmällä analysoidaan hemiselluloosan ja uronihappojen määrän biomassasta tai muista kiinteistä näytteistä. Menetelmä pilkkoo monosakkaridit (kuva 20). Menetelmällä määritetään glukoosin, galaktoosin, mannoosin, rhamnoosin, ara-

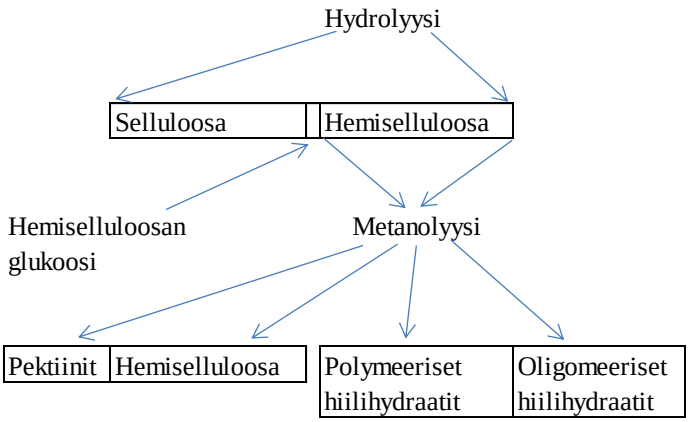
binoosin, ksyloosin, galaktouronihapon, glukuronihapon ja 4-O-Me-glukuronihapon määrät.



Kuva 20. Metanolyysi-menetelmän avulla tehtävä pilkkominen monosakkarideihin.

7.5.3 Selluloosa, GC

Biomassojen selluloosa ja hemiselluloosa pitoisuudet analysoidaan määrittämällä näytteiden glukoosi. Menetelmässä hydrolysoidaan rikkihapolla näyte monomeeriseen muotoon sokereiksi ja selluloosasta saatavan glukoosin määrä analysoidaan kaasukromatografilla. Tuloksesta lasketaan biomassan sisältämän glukoosin määrä. Tarkka selluloosan määrä saadaan vähentämällä biomassasta hemiselluloosassa olevan glukoosin määrä (kuva 21).



Kuva 21. Sokereiden määrä saatuna hydrolyysi- ja metanolyysi-menetelmillä.

7.6 Liukoinen Klason ligniini, UV/VIS

Liukoinen Klason ligniinin absorbanssi mitattiin Shimadzu UV2401PC -spektrofotometrillä. Spektrofotometrillä mitataan näytteeseen absorboituvan valon määrää. Spektrofotometri analytiikka perustuu Lambert-Beerin lakiin, jonka mukaan liuoksessa olevan yhdisteen pitoisuus on suoraan verrannollinen absorboituneen valon määrään. Laki on voimassa vain, jos säteilevä valo on yksiväristä, yhdisteen pitoisuus on lineaarisella mittausalueella, liuoksessa ei ole muita optisesti häiritseviä yhdisteitä eikä liuoksessa tapahdu kemiallisia reaktioita mittauksen aikana. Määritettävän yhdisteen pitoisuus lasketaan vertaamalla sen aiheuttamaa absorbanssia tunnetun standardin absorbanssiin.

7.6.1 Ligniinin määritys Klason-menetelmällä

Näytteiden ligniinipitoisuus voidaan analysoida Klason-menetelmällä. Näytteet hydrolisoidaan 72 %:lla rikkihapolla. Ennen hydrolisointia näytteestä uutetaan pois vesi ja liukoiset orgaaniset aineet, jotta ne eivät häiritsisi spektrofotometrista mittausta. Hydrolysoinnissa liukenematonta orgaanista osaa kutsutaan Klason ligniiniksi. Koska Klason-menetelmän esikäsittely tuhoaa täydellisesti ligniinin alkuperäisen rakenteen, menetelmää voidaan käyttää vain ligniinin kvantitatiiviseen määrittämiseen.

Kasvien ja puun kokonaisligniinin pitoisuus on happokäsittelyssä liukenematta jääneen gravimetrisen ligniinin ja happokäsittelyssä liuenneen ligniinin pitoisuus summaa. Klason-menetelmä soveltuu hyvin kuivatuille kasvi- ja puunäytteille. Menetelmä on sovellettu myös maa- ja turvenäytteiden kuvaamiseen.

8 Koejärjestelyt ja tutkimustehtävä

Opinnäytetyössä analysoidut maanäytteet ovat humuskerroksesta pohjois-Suomesta Paltamon koealalta vuosilta 2007 ja 2011.

Kemiallinen koostumus?

Työhön kuuluu Paltamon koealalta maaperän humuskerroksesta kerättyjen maanäytteiden analysointi ja tarkastelu. Työssä selvitetään maanäytteiden luontaisesta vaihtelusta kuvaavia epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä sekä yhdisteryhmiä niiden kemiallisten rakenteiden ja ominaisuuksien perusteella.

Analyysi-menetelmien soveltuvuus?

Vesi- ja maanäytteiden kemiallisen koostumuksen analysointiin sovelletaan puuainekselle, maa- ja vesinäytteille kehitettyjä orgaanisia ja epäorgaanisia analyysitekniikoita sekä menetelmiä.

Erilaisten bioenergian korjuutapojen vaikutus?

Paltamon koealalla selvitetään erilaisten bioenergian korjuutapojen vaikutusta maaperään.

Koejärjestelyt

Paltamo on yksi vuosina 2005–2006 (kuva 22) perustetuista kolmesta eri ilmastovyöhykkeille sijoitetusta koealasta. Muut koealat olivat eri ilmastovyöhykkeellä Anjalankoskella ja Längelmäellä. (Kubin, Hartman, Ilvesniemi, Kokko, Murto, Pasanen, Piispanen, Pohjola, Seppänen, Tarvainen, Stilman-Sutela & Tolvanen 2011.)

Kuva 22. Koekentät (Kubin ym. 2011).

Yksittäinen koekenttä koostui kolmesta lohkosta, joilla kullakin on kuusi koeruutua eli käsittelyä (1–6). Koeruudun mitat ovat 40 m x 50 m (taulukko 7). (Pasanen, Seppänen & Keskitalo 2009, 8.)

Taulukko 7. Paltamon koealan koejärjestelyt.

<u>Ruudut/Käsittelyt</u>

1. Hakkaamaton metsä (kontrolli)
2. Avohakkuu
3. Avohakkuu + laikkumätästys + kuusen istutus
4. Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kuusen istutus
5. Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kantojen nosto, jätetään 25 kpl/ha + kuusen istutus
6. Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 100 % + kantojen nosto, 100 % +kuusen istutus

Koealoilta kerättiin maanäytteet vuosina 2007 ja 2011. Vuonna 2011 kerättiin näytteitä sekä ehjältä ja rikotulta maanpinnalta. Vuoden 2011 kairanäytteet analysoitiin ehjältä maanpinnalta (liite 1).

Vuoden 2007 näytteitä käytettiin koealan perustutkimukseen, menetelmien kehitykseen ja eri lohkojen hajontojen tarkasteluun. Koekentiksi valittiin vertailukelpoisuuden varmistamiseksi puustoltaan samankaltaisia, kuusivaltaisia pääte–hakkuuleimikoita, jotka olivat topografialtaan kaltevia, ja niistä löytyi pohjavettä.
Maaperä Paltamossa on hiekka-silttimoreenia. Paltamossa puuston biologinen ikä oli 158 vuotta. (Pasanen, J. ym. 2009, 8.) Puustoltaan Paltamo oli kuusivaltainen. (taulukko 8).

Taulukko 8. Koekenttien puuston rakenne ennen hakkuita (Kubin ym. 2011).

	Mänty m^3/ha	**Kuusi** m^3/ha	**Lehtipuut** m^3/ha
Etelä-Suomi	96,7 (25 %)	279,2 (73 %)	7,9 (2 %)
Keski-Suomi	2,7 (1 %)	249,9 (92 %)	18,2 (7 %)
Pohjois-Suomi	7,6 (3 %)	265,1 (95 %)	4,5 (2%)

Paltamossa hakkuuajankohta oli 8.–19.10.2007 (kuva 23). Kantojen noston pinta-alat Paltamon koe-alalla 1,2 ha.

Kuva 23. Paltamon koeala hakkuiden jälkeen.

Koealojen uudistamismenetelmänä käytettiin koneellista laikkumätästystä ja kuusen istutusta. Istutuksessa käytetyt taimet olivat kaksivuotisia kuusen taimia. Istutustiheyden tavoite oli 1 800 kpl/ha. Koealojen yläpuoliset ja sivuilla olevat 10 metrin levyiset vaipat jätettiin viljelemättä. Uudistaminen tehtiin Paltamossa viikolla 34 vuonna 2008. Sateisen kesän jälkeen maa oli uudistamishetkellä kostea. Paltamossa laikkumätästyksen ja koneellisen istutustyö tehtiin M-Planter-mätästyslaitteella. Se on kaivinkoneen puomiin liitetty kaksipäinen laite, jolla on mahdollista kääntää yhdellä kertaa kaksi mätästä, tiivistää ne ja pudottaa taimet mättäiden keskelle. Lopuksi laite tiivistää maan taimien ympäriltä. Myöhemmissä vaiheissa näytteitä kerättiin ns. ehjältä pinnalta, missä koneet eivät olleet rikkoneet maanpintaa ja ns. rikotulta pinnalta, jossa koneet olivat sekoittaneet maa-aineksen.

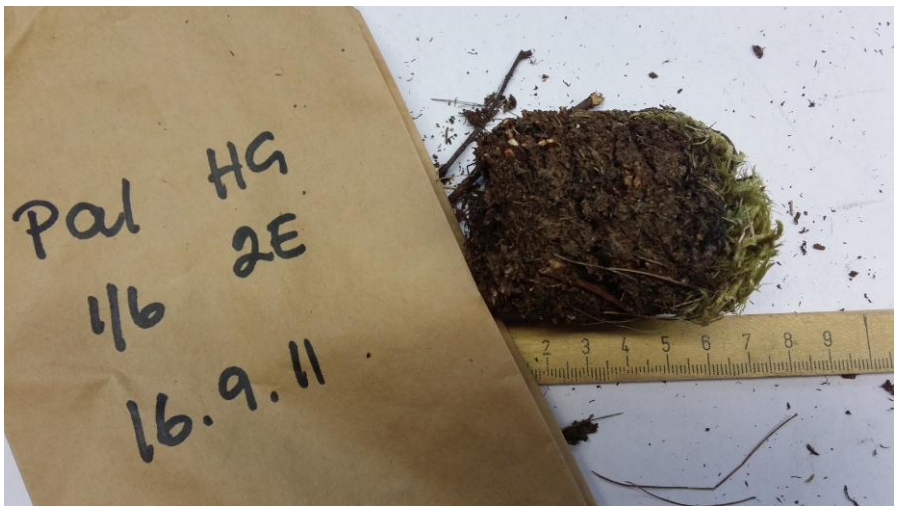
Sääolosuhteet

Vuonna 2007 lämpötilojen osalta oltiin selvästi pitkän ajan keskiarvon yläpuolella. Sääolosuhteiltaan vuosi 2007 oli hieman tavanomaisia vuosia sateisempi. Vuosi 2008 oli maanlaajuisesti mittaushistorian kuudenneksi lämpimin. Vuosi 2009 oli Suomessa tavanomaista lämpimämpi ja kuivempi. Vuosi 2010 oli kylmän alku- ja loppuvuoden vuoksi hieman tavanomaista kylmempi, kesällä helle-ennätyksistä ja rajuilmoja. Vuosi 2011 oli maan etelä- ja keskiosassa harvinaisen ja pohjoisessa jopa poikkeuksellisen lämmin. Ainoastaan helmikuussa oli selvästi tavanomaista kylmempää, muutoin vuosi 2011 kului keskimääräisessä tai sitä lämpimämmässä säässä. Sateita saatiin kyseisenä vuonna tavanomaista enemmän. Lämmin ja sateinen vuosi 2011 päättyi näyttävästi voimakkaisiin myrskyihin. (Ilmatieteenlaitos 2015).

9 Esikäsittely

Vuoden 2007 näytteet kuivattiin keräyksen jälkeen 45 ºC:ssa. Kuivauksen jälkeen näytteitä säilytettiin huoneenlämmössä pimeässä ja valolta suojattuna.
Näytteet punnittiin, seulottiin 2 mm seulalla ja homogenisoitiin. Seulonnassa eroteltiin yli 2 mm osaset, punnittiin ja laitettiin odottamaan mahdollista jatkokäsittelyä.

Kairauksen jälkeen vuoden 2011 näytteistä eroteltiin sukkulamadot kuivaamalla näytettä sen maan pinnalla olleesta päästä alkaen. Tämän jälkeen näytteet säilytettiin kuivassa ja valolta suojattuna. Kairanäytteiden humuskeskikerroksesta eroteltiin pintakarike ja hiekka-aines (kuva 24). Kaikki osavaiheet punnittiin, seulottiin näytteet 2 mm seulalla ja jauhettiin Pulverisette 19 -myllyllä.

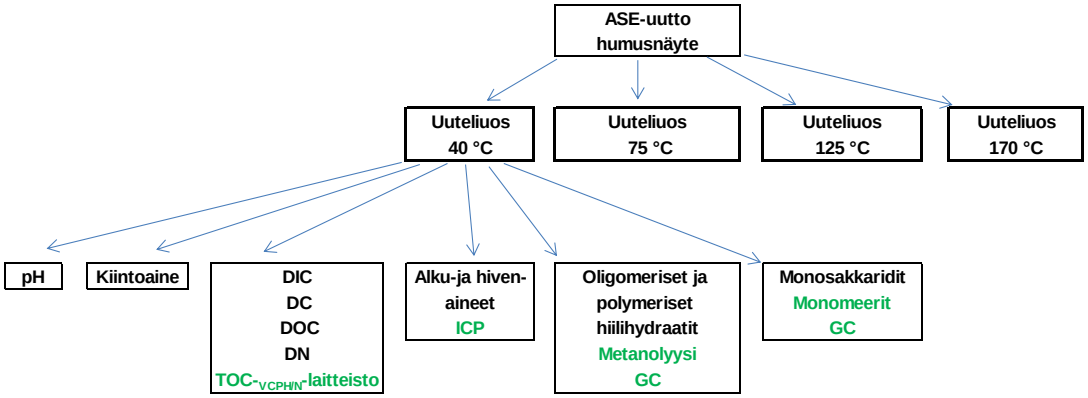


Kuva 24. Vuoden 2011 kairanäyte.

10 Työn toteutus

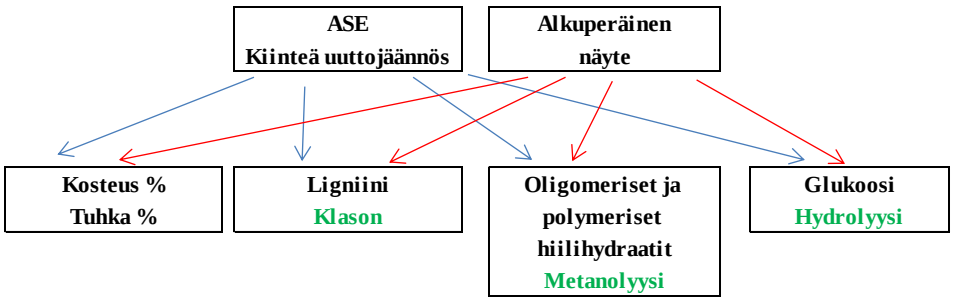
ASE-uutto tehtiin samasta humusnäytteestä neljällä eri lämpötilalla matalammasta lämpötilasta korkeampaan keräten talteen uute ja kiinteäuutejäännös. Vesiuutteiden, alkuperäisten humusnäytteiden ja kiinteiden uutejäännösten kemiallisen koostumuksen analysointiin sovellettiin puuainekselle kehitettyjä analyysimenetelmiä sekä vesi- ja maanäytteiden epäorgaanisia analyysitekniikoita. Koska orgaaniset menetelmät oli kehitetty puuainekselle ja epäorgaaniset tavallisille maa- ja suovesille, jouduttiin esimerkiksi testaamaan analysoinnin punnitusmääriä, pipetointimääriä, laimennoksia ja muuntelemaan niitä menetelmiin sopiviksi.

Tutkittavat näytteet uutettiin vedellä ja kaupallisella ASE-laitteistolla sekä niistä tehtiin kuvien 25 ja 26 mukaiset analyysit.



Kuva 25. Analysointikaavio ASE-kuumavesiuutteiden kemiallinen analysointi.

Jokaisen eri lämpötilassa valmistetun vesiuutteen kemiallinen koostumus ja ominaisuudet analysoitiin erikseen (kuva 25). Alkuperäinen uuttamaton humusnäyte ja ASE-kuumavesiuutettu kiinteäuutejäännös analysoitiin kaavion (kuva 26) mukaisesti.



Kuva 26. Analysointikaavio kiinteät näytteet, alkuperäinen maanäyte ja ASE-kiinteäuutejäännös.

10.1 Nopeutettu liuotinuutto, ASE

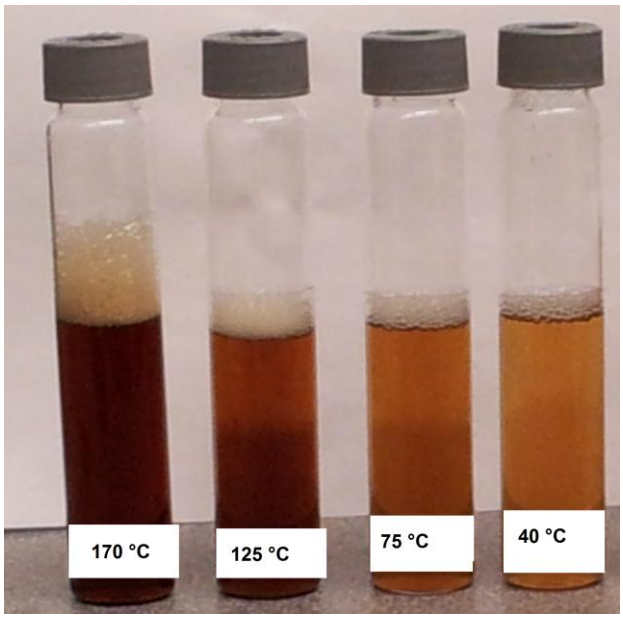
Kuivattu humusnäyte uutettiin Dionex 350 ASE -laitteistolla vesiuutolla neljässä eri lämpötilassa, jotka olivat 40, 75, 125 ja 170 °C:tta (taulukko 9). Lämpötilat valittiin aikaisempien esikokeiden perusteella.

Varsinaisessa työssä yksittäiset näytteet uutettiin nostamalla uuttolämpötilaa ASE-laitteistossa samalla keräten talteen nesteuute ja uuttosarjan jälkeen jäljelle jäänyt kiinteä uutejäännös. Laitteistolla testattiin yksittäisten näytteiden uuttoa, niin että sama näyte olisi uutettu yhdellä kertaa nostaen lämpötila samalle näytteelle loppuun asti. Tästä jouduttiin kuitenkin luopumaan koneen keskeytettyä ajot liian pitkien jäähdytysaikojen takia. Humusnäytteiden uuttamiset tehtiin ns. sarjauuttoina, missä jokainen humusnäyte uutettiin ensin matalimmassa lämpötilassa 40 ºC:ssa sen jälkeen siirryttiin 75 ºC:seen jne., eli uutot tehtiin sarjassa siirtyen matalimmasta lämpötilasta aina korkeampaan lämpötilaan.

Uutossa uuttoastian alakannen sisälle asetettiin selluloosasuodatin. Metalliseen 22 ml:n näytekammioon punnittiin kuivaa humusnäytettä niin paljon, kuin siihen mahtui ilman tiukkaa pakkaamista. Uuttoastian alakansi kierrettiin kiinni käsikireyteen. Näytemäärä vaihteli 3,0–6,5 g riippuen humusnäytteen rakenteesta. ASE:lla käytetty uutto-ohjelma on kuvattu taulukossa 9.

Taulukko 9. ASE:lla käytetty uutto-ohjelma.

Metodi	21	Metodi	22	Metodi	24	Metodi	19
temp:	40	temp:	75	temp:	125	temp:	170
time:	5 min	time:	5 min	time:	5 min	time:	5 min
static time:	10	static time:	10	static time:	10	static time:	10
min cyles:	3	min cyles:	3	min cyles:	3	min cyles:	3
rinse volume:	30 %	rinse volume:	30 %	rinse volume:	30 %	rinse volume:	30 %
purge:	60 s	purge:	60 s	purge:	60 s	purge:	60 s
solvent B:	1 = Water	solvent B:	1 = Water	solvent B:	1 = Water	solvent B:	1 = Water
cell type	SST	cell type	SST	cell type	SST	cell type	SST
solvent saver:	OFF	solvent saver:	OFF	solvent saver:	OFF	solvent saver	OFF



Kuva 27. Humusnäytteen eri lämpötiloissa saadut ASE-kuumavesiuutteet.

Uutteiden tilavuudet mitattiin mittalasilla (kuva 27) ja tilavuutta käytettiin pitoisuuslaskuissa. Uuttunut kiinteäuuttojäännös kuivattiin kylmäkuivurilla, tai laitettiin suoraan pakkaseen odottamaan kuivausta ja analyysejä.

10.2 pH ja kiintoaine

pH mitattiin samasta uutenäytteestä, josta tehtiin kiintoaineen määritys. pH määritettiin huoneenlämpöisistä uutteista Mettler Toledon pH -laitteistolla. Laitteisto kalibroitiin kahden pisteen kalibroinnilla, pH 4:ään ja 7:ään.

Kiintoaineen määrityksessä kuivattiin eli tasapainotettiin syvät alumiiniastiat laittamalla ne vähintään tunniksi lämpökaappiin 105 °C:een. Alumiiniastiat jäähdytettiin eksikaattorissa. Astioiden jäähdyttyä punnittiin astiat ja kirjattiin niiden punnitustulokset muistiin. Uutetta pipetoitiin 5 ml:n taarattuun astiaan ja punnittiin astia. Astiat laitettiin uuniin 105°C:seen vähintään 2 tunniksi. Astiat jäähdytettiin ja punnittiin.

10.3 Orgaanisen aineksen määrittäminen

Analyysikosteuden ja orgaanisen aineksen tuhkan analysointi suoritettiin termogravimetrisella analysaattorilla Leco TGA -601. Thermogravimetrinen analysaattori TGA:ssa määritettiin maanäytteiden analyysikosteus 105 °C:ssa ja tuhkistettiin näytteet 550 °C:ssa vakiopainoon. Määritys tapahtui happiatmosfäärissä. Laite mittaa painon häviön lämpötilan funktiona kontrolloiduissa olosuhteissa. Analyysin päätyttyä laite ilmoittaa prosentuaalisen muutoksen kussakin lämpötilassa.

10.4 Sokereiden analyysi Metanolyysi-menetelmällä kiinteistä uutejäännösnäytteistä ja uutteista

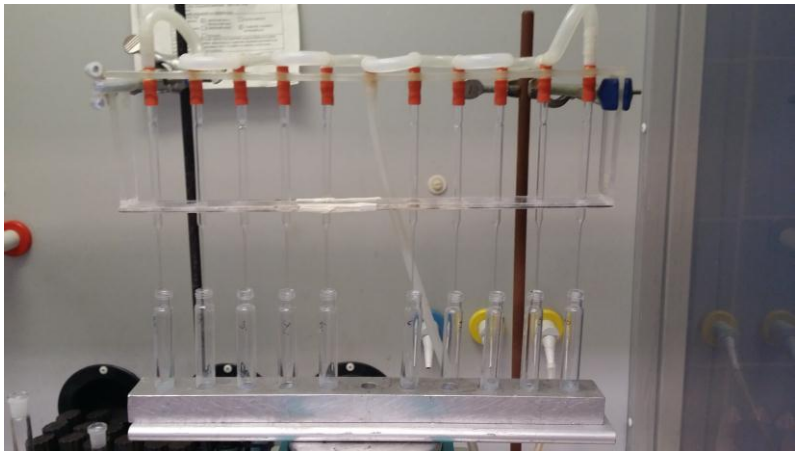
Näytteitä pipetoitiin tai punnittiin sopiva määrä päärynäpulloihin ja pakastettiin näytteet. Päärynäpulloihin pipetoitiin 1 ml sokereiden kontrollinäytteitä (0,1 mg/ml vesiliu-

os), jotka pakastettiin. Korkkeja avattiin muutama kierros ja annettiin pakastettujen näytteiden kuivua kylmäkuivurissa yön yli. Kontrollit käsiteltiin jatkossa kuten näytteet.

Sokereiden kalibrointiliuosta pipetoitiin tasan 1 ml (0,1 mg/ml metanolissa) kahteen päärynäpulloon, ja haihdutettiin ne lämpöblokissa (60 ^{o}C) typpivirran avulla kuiviin. Kylmäkuivattuihin näytteisiin ja haihdutettuihin kalibrointiliuoksiin lisättiin 2 ml metanolyysireagenssia (vedetön 2 M HCl metanolissa), ja sekoitettiin vortexilla. Kalibrointiliuokset käsiteltiin tästä eteenpäin kuten näytteet. Uutenäytteitä laitettiin uuniin (100 ^{o}C) kolmeksi tunniksi, kiinteitä näytteitä viideksi tunniksi, ja noin tunnin välein sekoitettiin näytteitä (kuva 28).

Kuva 28. Näytteet lämpökaapissa.

Kolmen (uutteet) tai viiden (kiinteäuutejäännös) tunnin jälkeen otettiin näytteet pois uunista, ja paineen tasaamiseksi annettiin niiden jäähtyä huoneenlämpöön. Suolahappo (HCl)-ylimäärä neutraloitiin lisäämällä 200 µl pyridiiniä. Näytteet sekoitettiin kunnolla vortexilla, ja lisättiin näytteisiin tasan 1 ml sisäistä standardia (0,1 mg/ml sorbitolia metanoli-vesi-seoksessa, 9:1). Typpivirran avulla lämpöblokissa (60 ^{o}C) haihdutettiin näytteitä kunnes kaikki metanoli oli haihtunut (kuva 29).



Kuva 29. Metanolyysi-menetelmällä saatujen näytteiden haihdutus typellä.

Näytteitä kuivattiin vakuumiuunissa (40 ^{o}C) 15 min. Haihdutuksen jälkeen liuotettiin jäännökseen 100 µl pyridiiniä sekoittaen näytteitä. Näytteet silyloitiin lisäämällä 150 µl heksametyylidisilatsaania (HMDS) ja 70 µl trimetyyliklooorisilaania (TMCS). Näytteet jätettiin seisomaan yön yli huoneenlämpöön. Silyloitujen näytteiden pinnalla olevaa nestefaasia pipetoitiin sisäputkella varustettuihin GC-vialeihin. Näytteet analysoitiin GC-FID:lla metanolyysi-metodilla.

Sokeripitoisuuksien laskeminen:

Kalibrointiliuoksista mitattiin sokereiden pinta-alat, ja laskettiin niille vaste. Vaste tarkoittaa kunkin sokerin piikkien pinta-alaa jaettuna sisäisen standardin pinta-alalla. Vasteet laskettiin keskiarvona kahdesta liuoksesta.

Näytteiden sokereiden pinta-alat sijoitettiin kaavaan. Sisäisen standardin pitoisuus laskettiin seuraavalla kaavalla, joka on nestemäisille näytteille:

$$c(ISTD) = \frac{c(ISTD, alkup.) * V(ISTD)}{V(näyte)}$$

ISTD:n alkuperäinen konsentraatio on 0,1 mg/ml, ja sitä lisätään nestemäisiin näytteisiin yleensä 1ml. Konsentraatiot ovat muotoa mg/ml ja tilavuudet millilitroja.

Pinta-alojen alle laskettiin näytteiden sokereiden pitoisuudet:

$$c(sok) = \frac{A(sokeri) \times c(ISTD) \times V(alkup.näyte)}{A(ISTD) \times vaste \times m(alkup.näyte)}$$

Näin saadaan suoraan kunkin sokerin pitoisuus (mg/g) alkuperäisessä näytteessä.

Kiinteiden näytteiden sokeritulosten laskeminen:

Kiinteiden näytteiden tulosten käsittely tehdään muuten samoin, mutta niille sisäisen standardin pitoisuus näytteessä saadaan kaavalla:

$$c(ISTD) = \frac{c(ISTD, alkup.) \times V(ISTD)}{m(näyte)}$$

Jälleen alkuperäinen konsentraatio oli 0,1 mg/ml, ja sitä lisättiin 4 ml. Kiinteiden näytteiden sokereiden pitoisuudet selvitettiin samalla tavalla kuin nestemäisten ja laskentakaava oli seuraava:

$$c(sok) = \frac{A(sokeri) * c(ISTD)}{A(ISTD) \times vaste}$$

10.5 Monosakkaridien määritys uutenäytteistä Monomeerit-menetelmällä

Näytteet pipetoitiin päärynäpulloihin, pakastettiin näytteet, ja annettiin näytteiden kuivua kylmäkuivurissa yön yli (kuva 30).

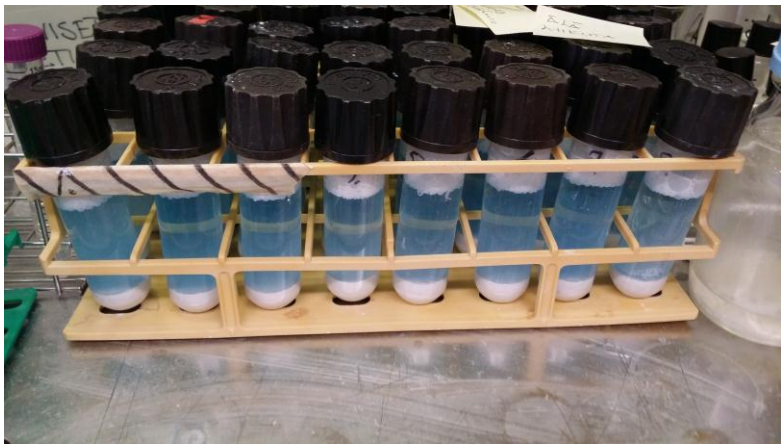
Kuva 30. Monomeeri-näytteiden kuivaus kylmäkuivurissa.

Kuivattuihin näytteisiin lisättiin tasan 1 ml sisäistä standardia (ksylitoli, 0,1 mg/ml vesi-metanolissa, 1:9), joka haihdutettiin lämpöblokissa (60 ^{o}C) typpivirran avulla kuiviin. Sokereiden kalibrointiliuosta (0,1 mg/ml vesi-metanolissa, 1:9) ja sisäistä standardia pipetoitiin tasan 1 ml koeputkiin ja haihdutettiin kuiviin. Näytteet ja standardit laitettiin 15 minuutiksi vakuumiuuniin 40°C:seen. Kalibrointiliuokset ja näytteet liuotettiin 100 µl pyridiiniin. Näytteet silyloitiin lisäämällä 150 µl heksametyylidisilatsaania (HMDS) sekä 70 µl trimetyylikloorisilaania (TMCS), ja jätettiin näytteet seisomaan yön yli huoneenlämpöön. Silyloitujen näytteiden pinnalla olevaa nestefaasia pipetoitiin sisäputkella varustettuihin GC-vialeihin. Näytteet analysoitiin GC-FID:lla monomeerit-metodilla.

10.6 Selluloosan määritys biomassasta Hydrolyysi-menetelmällä

Kuivaa näytettä punnittiin tarkasti noin 10 mg isoon 25 ml:n koeputkeen. Kaksi selluloosastandardia (celluse, cotton linters, Sigma Aldrich) punnittiin tarkasti 10 mg isoihin 25 ml:n koeputkiin. Selluloosastandardiputket käsiteltiin kuten näytteet. Lasikuula ja 0,2 ml 72% rikkihappoa lisättiin jokaiseen putkeen sekä laitettiin putket vakuumiuuniin noin 5 minuutiksi. Näytteitä seisotettiin 2 tuntia sekä lisättiin 0,5 ml maxima-vettä ja odotettiin vielä 4 tuntia. Lopuksi lisättiin vielä 6,0 ml maxima-vettä ja jätettiin näytteet seisomaan yön yli.

Näytteet autoklavoitiin 125°C:ssa 1 tunnin ajan. Jokaisella analyysikerralla valmistettiin sisäinen standardi liuottamalla 250 mg sorbitolia ja resissonolia 50 ml maxima-vettä. Näytteiden annettiin jäähtyä huoneenlämpöön, lisättiin näytteisiin 15 ml maxima-vettä ja pari tippaa bromikresolivihreää indikaattoriksi. Putkiin lisättiin vähitellen $BaCO_3$ ja sekoitettiin putkia lisäysten välillä kunnes näyte oli neutraloitunut eli liuoksen väri muuttunut siniseksi (kuva 31). Näytteisiin lisättiin vielä 1 ml sisäistä standardia.



Kuva 31. Hydrolyysi-menetelmällä saadut näytteet $BaCO_3$ lisäyksen jälkeen.

Kirkasta näytettä otettiin 0,5 ml uuteen koeputkeen sekä lisättiin n. 1 ml asetonia ja haihdutettiin näytteet täysin kuivaksi lämpöblokissa typpivirralla. Näytteitä kuivattiin

vakuumiuunissa 10–15 min. Näytteet silyloitiin lisäämällä 200 µl pyridiiniä, 150 µl HMDS:ä ja 70 µl TMCS sekä näytteiden annettiin seistä yön yli huoneenlämmössä.

Kirkas näyte pipetoitiin sisäputkelliseen GC-astiaan ja analysoitiin GC:lla hydrolyysi -metodilla.

10.7 Ligniinin määritys Klason-menetelmällä

Uuteliuokset haihdutetaan kuiviin ja jäännöksistä määritettiin uuteainepitoisuudet niiden summana. Näin saatiin uutevapaa näyte, joka käsiteltiin 72 %:lla rikkihapolla ligniinin määrittämiseksi. Liukenematon osa suodatettiin, pestiin, kuivattiin sekä punnittiin ja siitä saatiin gravimetrinen Klason ligniini. Happoliuoksesta mitattiin absorbanssi aallonpituudella 203 nm. Siitä saatiin happoon liukeneva ligniini. Näytteen kokonaisligniini on gravimetrisen ja liukenevan ligniinin summa.

Klason tulosten laskeminen

Kuiva-ainepitoisuus % = 100- {100*[(ilmakuivatun näytteen + dekantterilasin yhteispaino)-(kuivattun näytteen + dekantterilasin yhteispaino)]/ (ilmakuivanäyte näyte)}

$$Kuiva-ainepitoisuus\% = 100 - \frac{100*[(m_1 + d_1) - (m_2 + d_1)]}{m_1}$$, missä

m_1= ilmakuivan näytteen paino

m_2=kuivatun näytteen paino

d_1=kuivatun dekantterilasin paino

Uuteainepitosuus% = 100*[Jäännos(heksaanissa) + jäännös(asetonissa) + jäännös(etanolissa) + jäännös(vedessä)]/(kuiva-aine%*m_1/100), missä eri uutteilla saadut uuteainepitoisuudet lasketaan seuraavasti:

Jäännös (heksaanissa) = kuivatun (kolvin+jäännöksen) paino - taaratun kolvin paino.

Gravimetrinen ligniinipitoisuus lasketaan %:na kuivasta uuttamattomasta näytteestä seuraavasti:

$$Gravimetrinen_ligniini = \frac{m_3 * (100 - u)}{m_4},$$

m_3= sakan paino, g

m_4= uutetun näytteen paino kuiva-ainetta kohti laskettu, g

u= uuteainepitoisuus, %

Liukeneva ligniinipitoisuus lasketaan seuraavasti:

$$Liukeneva_ligniini\,\% = \frac{A * (100 - u)}{K * m_4 * L} - B,$$

A= absorbanssi,

u= uuteainepitoisuus, %

m_4= uutetun näytteen paino kuiva-ainetta kohti laskettu, g,

K= referenssiligniinin absorptiokerroin, 1/gcm,

K= 128 havupuulle

K= 110 lehtipuulle

L= laimennussuhde, laimennusuhde ilmoitetaan murtolukuna, jossa osoittajaan tulee otettu liuosmäärä ja nimittäjään liuoksen määrä laimennuksen jälkeen. L=1 litran tilavuudelle. Esim. Laimennus 1:30 tehtynä 25 ml:n mittapullossa, L=0,33.

B= hiilihydraateista johtuva korjaus 0,3 on 0,5 g:n näytemäärälle. Näytemäärälle 0,3 g korjaustermi on 0,18.

Näytteen kokonaisligniini on gravimetrisen ja liukoisen ligniini summa.

10.8. Näytteiden laskennat ja koodaukset

Paltamon näytteet vuonna 2007 olivat vielä lähtötilanteen maaperän humusnäytteitä, missä ei koealoilla minkäänlaisia maastokäsittelyjä. Näistä näytteistä saatavat tulokset toimivat kohteen sisäisen vaihtelun kuvaajina. Koeruudut käsiteltiin syksyllä samana vuonna. Laskuissa ja taulukoissa sekä kuvissa käytetään taulukoissa 10 ja 11 esitettäviä lyhenteitä ja koodeja.

Taulukko 10. Vuosien 2007 ja 2011 näytteet.

Paltamon koeala	2007 Ruutu=R	2011 Käsittely=K
1. Hakkaamaton metsä (kontrolli)	R1	K1
2. Avohakkuu	R2	-
3. Avohakkuu + laikkumätästys + kuusen istutus	R3	K3
4. Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kuusen istutus	R4	K4
5. Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kantojen nosto, jätetään 25 kpl/ha + kuusen istutus	R5	K5
6. Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 100 % + kantojen nosto, 100 % +kuusen istutus	R6	K6

Paltamossa tehtiin käsittelyt syksyllä 2007. Ensimmäinen näytteenotto tehtiin ennen hakkuu ja energiapuun korjuukäsittelyjä vuonna 2007. Neljä vuotta toimenpiteiden jälkeen tehtiin seuraava maanäytteenotto kesällä 2011.

Taulukko 11. Analyyseihin koodit.

Analyyseihin näytteet	**Koodi vuosi 2007**	**Koodi vuosi 2011**
Alkuperäinen kuivattu ja jauhettu	ap2007	ap2011
ASE:lla kiinteä uuttojäännös	ku2007	ku2011
ASE:lla saatu nesteuute	nu2007	nu2011

ASE:lla eri lämpötiloissa kuumavesiuutettujen näytteiden uutetilavuudet olivat keskimäärin:

45 °C = 32 ml, 75 °C = 31 ml, 125 °C = 37 ml ja 170 °C = 42 ml

ASE-uuttoastioihin punnittu humunäytteen määrä oli keskimäärin 5 g ilmakuivaa näytettä.

Uuttoliuoksien metanolyysi- ja monomeerit-menetelmien analyysitulokset laskettiin uuttoastiaan punnittua näytettä kohden huomioiden uutteen kokonaistilavuus. Tuloksia laskettaessa myös huomioitiin uuttoastiaan punnitun näytteen alkuperäinen kuivamassa, josta oli vähennetty hehkutushäviön määrityksen yhteydessä saatu tuhkan määrä eli tulokset ilmoitetaan näytteen orgaanisen aineen massaa kohti. Selluloosan tuloksissa laskettiin myös lopputulos grammoina uuttoastiaan punnittua näytettä kohden.

Kiinteän uutejäännöksen metanolyysi-menetelmän analyysitulokset laskettiin analyysiin punnittua näytemäärää kohti huomioiden näytteen alkuperäinen kuivamassa, josta oli vähennetty hehkutushäviön määrityksen yhteydessä saatu tuhkan määrä eli tulokset ilmoitetaan näytteen orgaanisen aineen massaa kohti.

Uuttoliuoksien hiven- ja alkuaineiden sekä totaalityppi ja orgaanisen hiilen tulokset laskettiin uuttoastiaan punnitun näytteen alkuperäisestä kuivamassasta, josta oli vähennetty

hehkutushäviön määrityksen yhteydessä saatu tuhkan määrä eli tulokset ilmoitetaan näytteen orgaanisen aineen massaa kohti. Klason ligniinin tulosten laskentakaaviot on esitelty kappaleessa 10.7.

Laatuina käytettiin useimmiten yksiköitä mg/g tai mg/kg.

$$x\ mg/g = \frac{a\left(\frac{mg}{g}\right)}{\left(\frac{ka\%}{100}\right) * \left(\frac{100 - tuhka\%}{100}\right)}$$

a = laskettu näytteen pitoisuus ilmakuivaa punnittua massaa kohden

ka % = ilmakuivan näytteen ja 105 ºC n punnituksen välinen suhde, %

tuhka % = näytteen tuhka%

x = näytteen pitoisuus laskettuna näytteen orgaanisen aineen kuiva-ainetta kohden

11 Maanäytteiden analysointiin käytettyjen menetelmien varmennus

Maaperätutkimusten keskeinen osa on maan näytteenotto. Näytteiden oton tavoitteena on, että tutkittavalta koe-alalta saadaan mahdollisimman edustava näyte. Näytteenotossa tulee huomioida myös vuodenaika ja sääolosuhteet. Uudet näytteet kannattaa ottaa aina samaan vuodenaikaan kuin edelliset näytteet, sillä analysoitavien näytteiden pitäisi edustaa mahdollisimman hyvin tutkittavan alueen yleistä pitoisuustasoa. Tämä tuo erityisen haasteen koealojen suunnittelulle ja toteutukselle. Pitkäaikaisissa kokeissa pitää huomioida, että analysointia varten saataisiin vuodesta toiseen mahdollisimman luotettava näyte. Huonolla näytteenotolla huonoine kuljetuksineen, säilytyksineen ja epäho-

mogeenisuudella voidaan pilata koko analyysitulos, vaikka olisi kuinka hyvät analyysitekniikat.

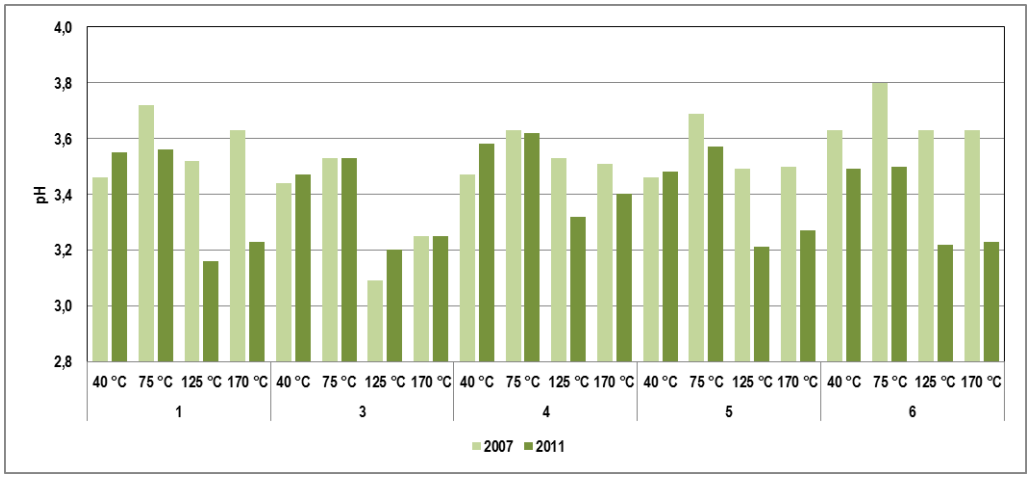
Menetelmien varmennuksessa käytetään hyväksi erilaisia menetelmän testauksia, sisäisiä standardeja ja rinnakkaisia näytteitä. Tarkastelussa voidaan ottaa mukaan myös näytteiden esikäsittelyn vaikutukset, esimerkiksi mitä vaikutuksia on näytteiden erilaisella raekoolla.

Sisäisessä standardissa on ideana, että vaikka detektorille päätyvän näytteen konsentraatio muuttuisikin, niin on muutos yhtä suuri standardille ja näytteelle. Sisäisen standardin menetelmää käytetään etenkin silloin, kun analyysiin liittyy monivaiheinen näytteenkäsittely. Sisäinen standardi on usein sellainen aine, joka käyttäytyy samalla tavalla koko näytteenkäsittelyn ajan kuin tutkittava aine, näin näytteenkäsittelyssä syntyneet hävikit tulevat huomioiduiksi. Sisäinen standardi on siis kemiallisesti samankaltainen kuin itse näyte mutta kuitenkin niin erilainen, että se antaa erillisen mittaustuloksen. Sisäistä standardia käytetään hyvin paljon nimenomaan orgaanisen analytiikan puolella.

12 Tulokset ja tulosten esittely

12.1 Uuttonesteen happamuus

Kuviossa 2 esitetään vuosina 2007 ja 2011 kerättyjen näytteiden eri uuttolämpötiloissa saatujen ASE-kuumavesiuutteiden pH-tulokset (liite 3; liite 4).



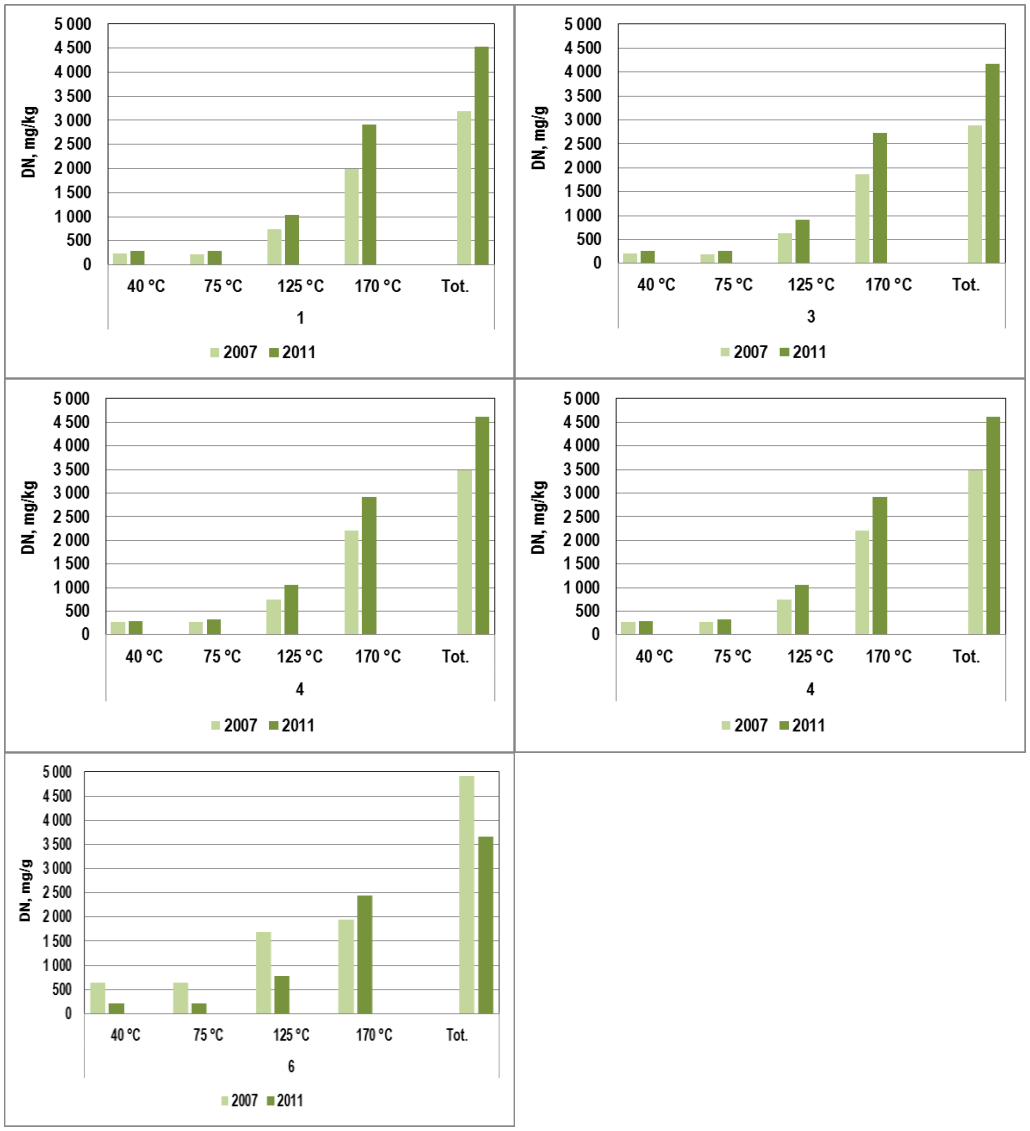
Kuvio 2. Vuosina 2007 ja 2011 kerättyjen maanäytteiden eri lämpötiloissa tehtyjen ASE -kuumavesiuutteiden happamuus pH-yksiköissä ilmaistuna.

Pienimmät pH-arvot kuumavesiuutteissa olivat kummankin tutkitun vuoden näytteissä lämpötiloissa 125 ja 170 °C:tta eli korkeammissa uuttolämpötiloissa uuttoliuokseen vapautui enemmän vetyioneja. Vastaava uuttoliuoksen happamuuden kasvu uuttolämpötilojen kasvaessa on huomattu myös puuta ja muita biomassoja uutettaessa. Yhtenä syynä tähän ilmiöön on, että uuttolämpötilan noustessa hemiselluloosista vapautui enemmän etikkahappoa, minkä myötä uutteen pH laski.

Kahdessa alhaisimmassa uuttolämpötilassa vuosien 2007 ja 2011 näytteiden pH oli melko samanlainen kaikissa korjuukäsittelyissä, mutta voimakkaimmissa käsittelyissä (4,5,6) vuoden 2011 uutteet olivat selvästi vuoden 2007 uutteita happamampia.

12.2 Liukoinen totaalityppi, DN

Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE -kuumavesiuutteiden totaalityppitulokset eri käsittelyissä (kuvio 3; liite 5).



Kuvio 3. Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä eri uuttolämpötiloissa uuttuneen totaalitypen määrät sekä näiden avulla yhteenlaskettu uuttuneen totaalitypen kokonaismäärä eri hakkuutähteiden korjuukäsittelyissä (1–6).

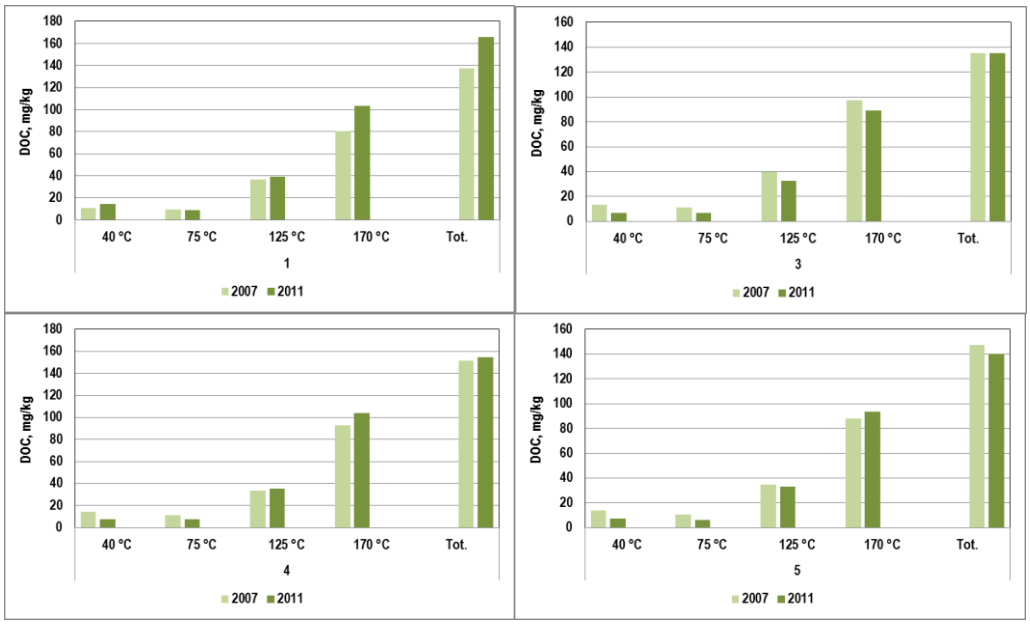
Totaalityppeä näytteistä vuosina 2007 ja 2011 uuttui lämpötiloissa 40 ja 75 °C:tta noin 200–300 mg/kg, lukuun ottamatta vuoden 2007 näytteiden käsittelyä 6, jossa typpeä uuttui selvästi enemmän kuin vuoden 2011 näytteistä. Lämpötiloissa 40 ja 75 °C:tta uuttui suhteessa noin 2–3 kertaa vähemmän kuin 125 °C: n uuttolämpötilassa ja noin 6–10 kertaa vähemmän kuin 170 °C:n uuttolämpötilassa. Eri lämpötiloissa tehtyjen kuumavesiuuttojen uuttoliuokseen liuenneen typen kokonaismäärä oli samaa suuruusluokkaa eri hakkuutähteiden korjuukäsittelyjen välillä sekä eri käsittelyistä saadut tulokset käyt-

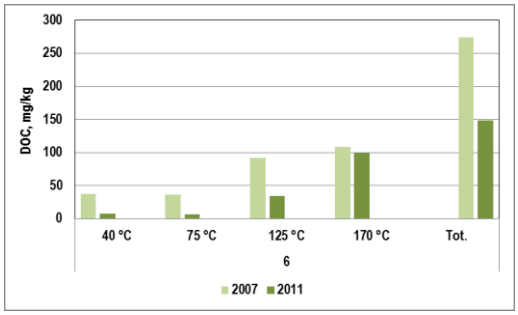
täytyivät samalla lailla toisiinsa nähden eri vuosien aikana, lukuun ottamatta käsittelyn 6 vuoden 2007 näytteitä.

Vuonna 2007 uuttuneen typen kokonaismäärät näytteissä olivat eri kuumavesiuuttolämpötiloissa 2900–4900 mg/kg ja 4000–4600 mg/kg vuonna 2011. Uuttuneen typen kokonaismäärät olivat siten vuonna 2011 näytteissä 1000 mg/kg suuremmat kuin alkutilanteessa. Tämä saattaa johtua siitä, että hakkuutähteiden mukana maahan on tullut runsaasti typpipitoista orgaanista ainesta. Käsittelyn 6 eli sen käsittelyn, josta kaikki hakkuutähteet oli korjattu tuloksissa muita alhaisempi uuttuneen typen kokonaismäärä vuoden 2011 näytteissä saattaa selittyä vähäisellä hakkuutähteiden määrällä.

12.3 Liuenneen orgaanisen hiilen kokonaismäärä, DOC

Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneen liuenneen orgaanisen hiilen kokonaismäärä eri hakkuutähteiden korjuukäsittelyissä (kuvio 4; liite 5).





Kuvio 4. Vuosina 2007 ja 2011 kerättyjen humusnäytteistä eri lämpötiloissa uuttuneen liuenneen orgaanisen hiilen määrä ja liuennen hiilen kokonaismäärä eri käsittelyissä.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä uuttolämpötiloissa 40 °C ja 75 °C:tta uuttuneen liuenneen orgaanisen hiilen kokonaismäärät eri käsittelyissä olivat suunnilleen samat. Kuitenkin niin, että 40 °C:ssa uuttui hiiltä vähän enemmän kuin 75 °C:ssa. Lämpötilassa 125 °C:tta uuttui vähän enemmän liuennutta hiiltä edellisiin uuttolämpötiloihin verrattuna ja lämpötilassa 170 °C:tta, liuennutta hiiltä uuttui selvästi eniten.

Laskettaessa eri ASE-uuttolämpötilojen käsittelykohtaiset liuennen hiilen kokonaismäärät, ne vaihtelivat vuoden 2007 näytteissä välillä 13,7–27,3 mg/g, kun vuoden 2011 näytteissä vaihtelu oli 13,5–16,6 mg/g. Vuosina 2007 ja 2011 otetuista näytteistä eri lämpötiloissa tehtyjen näytteiden kuumavesiuutoissa uuttoliuokseen liuenneen orgaanisen kokonaishiilen määrät olivat samaa suuruusluokkaa eri käsittelyissä. Eri käsittelyt käyttäytyivät samalla lailla toisiinsa nähden molempina näytteenottovuosina lukuun ottamatta käsittelyn 6 näytteitä vuonna 2011. Käsittelyssä 6 uuttui hiiltä lämpötiloissa 40 ja 75 °C:tta saman verran kuin 125 °C:ssa, joka oli poikkeuksellista. Vuonna 2011 kerätyissä näytteissä liuenneen hiilen kokonaismäärät olivat korkeampia käsittelyissä 1 ja 4 kuin käsittelyjä edeltäneissä vuoden 2007 näytteissä. Liuenneen hiilen kokonaismäärät olivat vähentyneet hakkuun jälkeen käsittelyissä 3, 5 ja 6. Tämä saattaa johtua hakkuutähteiden vähäisemmästä määrästä.

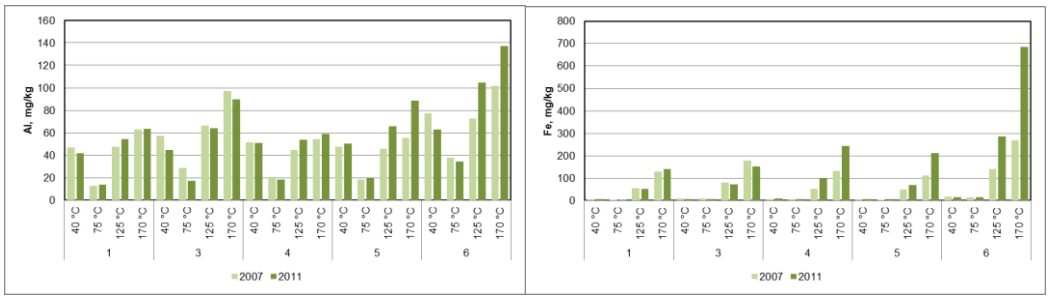
12.4 Alkuaineet, ICP

Vuosien 2007 ja 2011 näytteitä eri lämpötiloissa uuttuneiden ASElla kuumavesiuutettujen alumiinin, kalsiumin, raudan, kaliumin, magnesiumin ja fosforin tulokset on esitetty taulukossa 12, kuvioissa 5, 6 ja 7 sekä muut alkuaineet ovat esitelty liitteessä 6.

Taulukko 12. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneiden alumiinin, kalsiumin, raudan, kaliumin, magnesiumin ja fosforin kokonaismäärät sekä vuosien 2007–2011 uuteliuosten metallipitoisuuksien väliset erotukset.

			2007	2011	2007-2011	2007	2011	2007-2011	2007	2011	2007-2011
					erotus			erotus			erotus
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Al mg/kg	Al mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg	Ca mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	Fe mg/kg	Fe mg/kg
751	1	1	170	173	**-3**	1070	1358	**-288**	197	200	**-4**
		3	249	216	**34**	1021	1549	**-528**	277	234	**43**
		4	171	182	**-11**	916	2009	**-1093**	197	359	**-162**
		5	167	224	**-57**	881	1264	**-383**	173	295	**-122**
		6	289	339	**-50**	1059	1161	**-101**	444	999	**-556**

			2007	2011	2007-2011	2007	2011	2007-2011	2007	2011	2007-2011
					erotus			erotus			erotus
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	K mg/kg	K mg/kg	K mg/kg	Mg mg/kg	Mg mg/kg	Mg mg/kg	P mg/kg	P mg/kg	P mg/kg
751	1	1	1307	750	**557**	278	339	**-61**	713	722	**-9**
		3	1331	620	**711**	223	296	**-73**	676	752	**-77**
		4	1547	788	**759**	260	349	**-89**	850	926	**-76**
		5	1404	643	**762**	250	365	**-115**	731	751	**-20**
		6	1493	675	**818**	295	305	**-11**	591	591	**0**

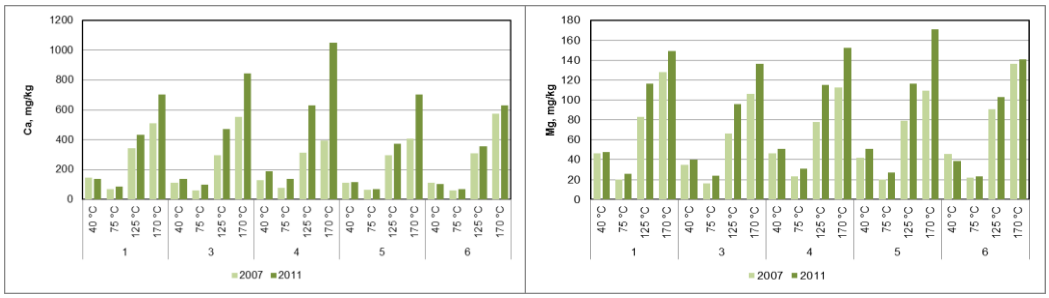


Kuvio 5. Vuosien 2007 ja 2011 näytteitä eri lämpötiloissa uuttuneiden alumiini ja rautapitoisuudet eri käsittelyissä.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä alumiinia uuttui kaikissa lämpötiloissa ja käsittelyissä suunnilleen saman verran. Poikkeuksen tekivät käsittelyjen 5 ja 6 lämpötilat 125 ja 170 °C:tta, joissa alumiinia uuttui enemmän vuoden 2011 näytteissä verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Vuosien 2007 ja 2011 näytteistä uuttui 40 ja 125 °C:n uuttolämpötiloissa selkeästi enemmän kuin 75 °C:n uuttolämpötilassa. 170 °C:n uuttolämpötilassa uuttuneen alumiinin määrä oli muiden uuttolämpötilojen pitoisuuksia suurempi. Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä eri lämpötilassa uuttuneiden alumiini pitoisuuksien kokonaismäärät olivat samaa suuruusluokkaa toisiinsa nähden eli noin 200 mg/kg.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä rautaa uuttui 40 ja 75 °C:n uuttolämpötiloissa suunnilleen saman verran. Vuoden 2011 maastosta otetuista näytteistä rautaa uuttui käsittelyistä 4, 5 ja 6 selkeästi enemmän lämpötiloissa 125 ja 170 °C:tta verrattuna vuoden 2007 näytteiden pitoisuuksiin. Tulos voi mahdollisesti johtua muokkauksen yhteydessä tapahtuneesta mineraaliaineksen sekoittumisesta humukseen.

Vuoden 2011 näytteissä eri lämpötilassa uuttuneen raudan kokonaismäärät olivat vähän korkeammat vuoden 2007 näytteisiin verrattuna lukuun ottamatta käsittelyä 3.

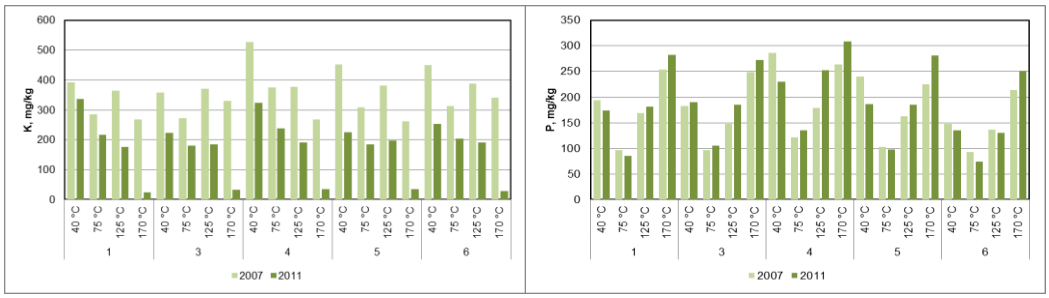


Kuvio 6. Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneiden kalsiumin ja magnesiumin määrät eri käsittelyissä.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden kuumavesiuutteista uuttui kalsiumia suunnilleen saman verran lämpötiloissa 40 ja 75 °C:tta. Vuoden 2011 näytteiden lämpötiloissa 125 ja 170 °C:tta kalsiumia uuttui selkeästi enemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Poikkeuksena oli käsittely 6, jossa uuttui suunnilleen saman verran. Suurin ero eri käsit-

telyissä vuosien välillä oli käsittelyssä 4. Vuoden 2011 näytteiden uuttuneen kalsiumin kokonaismäärä olivat selkeästi suurempi kuin vuoden 2007 näytteissä, suurimman eron ollessa käsittelyssä 4 (n. 1 000 mg/kg).

Vuosien 2007 ja 2011 otettujen näytteiden ASE -uutteista magnesiumia uuttui 40 ja 75 °C:n lämpötiloissa suunnilleen saman verran. Vuoden 2011 näytteistä uuttui magnesiumia 125 ja 170 °C:n uuttolämpötiloissa enemmän kuin vuoden 2007 näytteistä lukuun ottamatta käsittelyä 6. Vuoden 2011 näytteistä uuttuneen magnesium kokonaismäärät olivat vähän suuremmat, keskimäärin 70 mg/kg, vuoden 2007 näytteisiin verrattuna.



Kuvio 7. Vuosien 2007 ja 2011 humusnäytteiden eri uuttolämpötiloissa uuttuneiden kaliumin ja fosforin määrät eri käsittelyissä

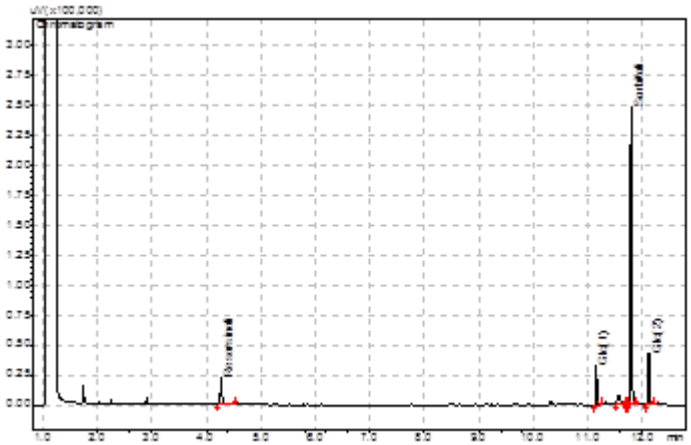
Vuoden 2007 näytteistä kaliumia uuttui keskimäärin saman verran riippumatta ASE-uuttolämpötilasta. Vuoden 2011 näytteistä kaliumia uuttui eniten uutolämpötiloissa 40, 75 ja 125 °C:tta. Vuoden 2011 näytteistä 170 °C:n uuttolämpötilassa kaliumia uuttui selkeästi vähemmän kuin vuoden 2007 näytteistä.

Vuoden 2011näytteistä uuttuneen kaliumin kokonaismäärät olivat selkeästi matalammat, keskimäärin 700 mg/kg, vuoden 2007 näytteistä uuttuneeseen kaliumiin verrattuna. Hakkuun jälkeen kerättyjen näytteiden liukoisen kaliumin määrä oli selvästi alkutilannetta alhaisempi. Suuren vesiliukoisuutensa takia valtaosa kaliumista uuttui jo alhaisemmissa lämpötiloissa, eikä 170 °C:n uutteessa sen vuoksi ollut enää juurikaan kaliumia jäljellä.

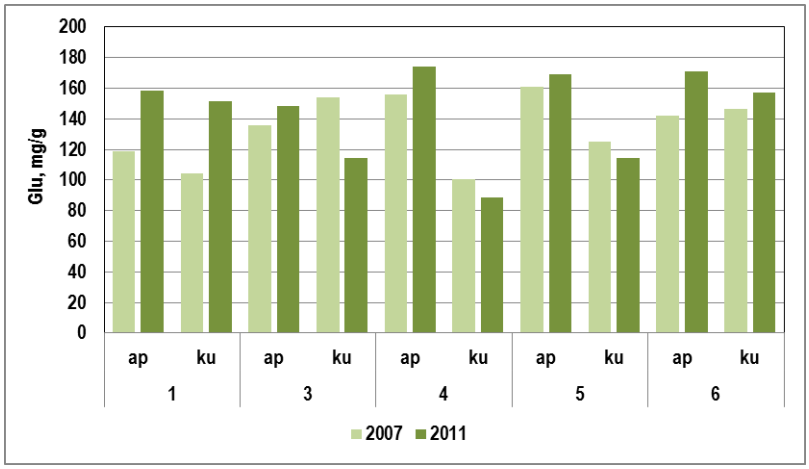
Vuosien 2007 ja 2011 näytteistä fosforia uuttui 40 ja 75 °C:n lämpötiloissa suunnilleen saman verran. Vuoden 2011 näytteistä fosforia uuttui enemmän lämpötiloissa 125 ja 170 °C:tta kuin vuoden 2007 näytteistä lukuun ottamatta käsittelyä 6. Vuoden 2011 näytteistä uuttuneen fosforin kokonaismäärä oli vähän suurempi, keskimäärin 40 mg/kg, vuoden 2007 näytteistä uuttuneisiin pitoisuuksiin verrattuna.

12.5 Selluloosan glukoosi

Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja kuumavesiuuttojen jäljelle jääneiden kiinteiden uutejäännöksien selluloosan sisältämien glukoosien määrät (kuva 32; taulukko 13; kuvio 8).



Kuva 32. Hydrolysoidusta uutetusta maanäytteestä tehdyn glukoosimäärityksen kuvaaja.



Kuvio 8. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten humusnäytteiden ja kuumavesiuutettujen humusnäytteiden kiinteiden uutejäännöksien sisältämän selluloosan glukoosipitoisuudet.

Taulukko 13. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja kiinteiden uuttojäännöksien selluloosan määrät ja vuosien erotukset. Tulokset on laskettu tarkkaan tiedettyä uuttoastiaan punnittua näytettä kohden. Negatiiviset erotukset kertovat, että vuoden 2011 pitoisuudet ovat lukuarvon verran isompia.

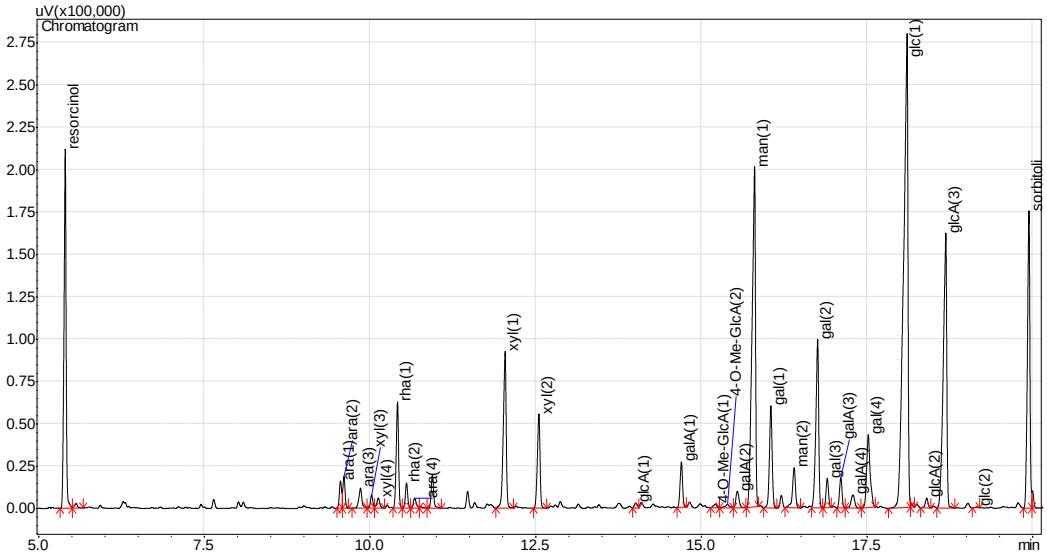
		2007	2007	2007	2011	2011	2011
		Selluloosan kokonaismäärä ap	Selluloosan kokonaismäärä ku	Selluloosan erotus ap-ku	Selluloosan kokonaismäärä ap	Selluloosan kokonaismäärä ku	Selluloosan erotus ap-ku
Lohko	Ruutu	g	g	g	g	g	g
1	1	613	537	76,2	509	486	22
1	3	580	660	-79,8	658	506	152
1	4	748	483	265	739	376	363
1	5	742	577	164	818	555	263
1	6	492	506	-14,0	724	667	57

Vuoden 2007 alkuperäisissä humusnäytteissä oli lähinnä selluloosan sisältämää glukoosia keskimäärin 143 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä keskimäärin 129 mg/g. Eniten alkuperäisistä näytteistä oli selluloosaa käsittelyn 5 näytteissä 156 mg/g ja vähiten käsittelyn 1 näytteissä 119 mg/g. Vuoden 2011 alkuperäisissä näytteissä selluloosan sisältämää glukoosia oli keskimäärin 164 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä keskimäärin 132 mg/g. Eniten glukoosia oli käsittelyn 4 näytteissä 171 mg/g ja vähiten käsittelyn 3 näytteissä 149 mg/g.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden alkuperäisten ja kiinteiden uutejäännösten selluloosan kokonaismäärät (taulukko 13) olivat hyvin samaa luokkaa, suurimman erotuksen ollessa käsittelyssä 1. Koska käsittely 1 on kontrollimetsä, niin voidaan todeta, että neljän vuoden aikana ei selluloosan kokonaismäärässä ole tapahtunut hakkuutähteiden korjuukäsittelyjen vaikutuksesta oleellista muutosta. Vuosina 2007 ja 2011 näytteiden kiinteissä uuttojäännöksissä oli selluloosaa yleensä vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä.

12.6 Kiinteän näytteen sisältämän hemiselluloosan määrä

Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten humusnäytteiden ja kuumavesiuutettujen näytteiden kiinteiden uutejäännöksien sisältämän hemiselluloosan määrä mitattiin kaasukromatografisesti (GC) metanolyysi-menetelmällä tehdyn hydrolysoinnin jälkeen (kuva 32; taulukko 14, 15, 16; kuvio 9, 10, 11).

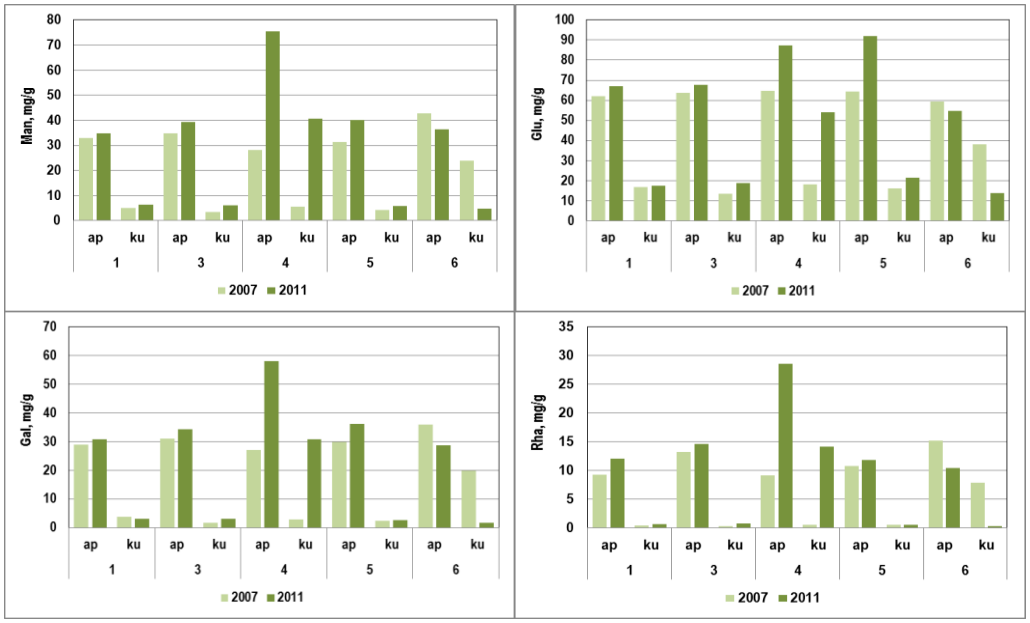


Kuva 32. Esimerkki GC:llä mitatun metanolyysi-menetelmällä hydrolysoidun näytteen hemiselluloosan sokerimonomeerien pitoisuudesta.

Taulukko 14. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja kuumavesiuuton jälkeen jäljelle jääneen kiinteän uutejäännöksen mannaanin, glukoosin, galaktoosin ja ramnoosin pitoisuudet ennen kuumavesiuuttoja ja sen jälkeen otettujen näytteiden pitoisuuksien erotukset.

				Heksoosit											
				2007	2007 ap-ku	2011	2011 ap-ku	2007-2011 ap-ap ku-ku	2007-2011 ap-ku ero	2007	2007 ap-ku	2011	2011 ap-ku	2007-2011 ap-ap ku-ku	2007-2011 ap-ku ero
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Koodi	Man mg/g	Man mg/g	Man mg/g	Man mg/g	Man mg/g	mg/g	Glc mg/g	Glc mg/g	Glc mg/g	Glc mg/g	Glc mg/g	Glc mg/g
751	1	1	ap	33,0		34,8		**-1,8**		62,2		67,0		**-4,8**	
751			ku	5,08	27,9	6,39	28,4	-1,3	-0,478	16,7	45,4	17,3	49,7	-0,6	**-4,22**
751	1	3	ap	34,8		39,4		**-4,7**		63,7		67,8		**-4,1**	
751			ku	3,49	31,3	6,14	33,3	-2,6	-2,02	13,4	50,3	18,8	49,1	-5,4	**1,26**
751	1	4	ap	28,1		75,5		**-47,3**		64,6		87,4		**-22,8**	
751			ku	5,62	22,5	40,6	34,8	-35,0	-12,3	18,1	46,5	53,9	33,5	-35,8	**13,0**
751	1	5	ap	31,4		40,1		**-8,7**		64,3		92,0		**-27,7**	
751			ku	4,37	27,0	5,86	34,2	-1,5	-7,20	15,9	48,4	21,3	70,7	-5,4	**-22,3**
751	1	6	ap	42,9		36,3		**6,5**		59,2		54,6		**4,6**	
751			ku	24,0	18,9	4,64	31,7	19,4	-12,8	38,0	21,2	13,8	40,8	24,2	**-19,6**

				Heksoosit						Deoksiheksoosi					
				2007	2007 ap-ku	2011	2011 ap-ku	2007-2011 ap-ap ku-ku	2007-2011 ap-ku ero	2007	2007 ap-ku	2011	2011 ap-ku	2007-2011 ap-ap ku-ku	2007-2011 ap-ku ero
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Koodi	Gal mg/g	Gal mg/g	Gal mg/g	Gal mg/g	Gal mg/g	Gal mg/g	Rha mg/g	Rha mg/g	Rha mg/g	Rha mg/g	Rha mg/g	Rha mg/g
751	1	1	ap	29,0		30,7		**-1,7**		9,28		12,1		**-2,8**	
751			ku	3,82	25,2	2,98	**27,8**	0,8	**-2,5**	0,494	**8,8**	0,710	**11,4**	-0,2	**-2,6**
751	1	3	ap	31,0		34,4		**-3,4**		13,3		14,6		**-1,3**	
751			ku	1,64	29,3	3,03	**31,4**	-1,4	**-2,0**	0,399	**12,9**	0,816	**13,8**	-0,4	**-0,9**
751	1	4	ap	27,1		58,1		**-30,9**		9,13		28,6		**-19,5**	
751			ku	2,86	24,3	30,9	**27,2**	-28,1	**-2,9**	0,582	**8,5**	14,2	**14,4**	-13,7	**-5,9**
751	1	5	ap	29,9		36,3		**-6,4**		10,8		11,9		**-1,0**	
751			ku	2,35	27,5	2,68	**33,6**	-0,3	**-6,1**	0,541	**10,3**	0,562	**11,3**	0,0	**-1,0**
751	1	6	ap	36,0		28,6		**7,4**		15,2		10,4		**4,8**	
751			ku	19,9	16,1	1,59	**27,0**	18,3	**-11,0**	7,84	**7,3**	0,313	**10,1**	7,5	**-2,8**



Kuvio 9. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten ja kuumavesiuutettujen humusnäytteiden mannaani, glukoosi, galaktoosi ja ramnoosi pitoisuuksien vertailu.

Vuoden 2007 alkuperäisistä näytteissä oli mannaania keskimäärin 34,0 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksessä oli keskimäärin 8,5 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelystä 6 ja vähiten oli käsittelyssä 4. Eniten kiinteistä uuttojäännös näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten oli käsittelyssä 3. Vuoden 2011 alkuperäisistä näytteissä oli mannaania keskimäärin 45,2 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksessä oli keskimäärin 12,7 mg/g eli kuumavesiuuttojen vaikutuksesta näytteestä oli poistunut 32,5,mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten käsittelyssä 1. Eniten kiinteissä jäännösnäytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten oli käsittelyssä 6.

Vuosina 2007 ja 2011 näytteissä oli mannaania kiinteissä uutejäännöksissä selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyillä 4 ja 6.

Vuoden 2007 alkuperäisissä näytteissä oli glukoosia keskimäärin 62,8 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 20,4 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten oli käsittelyssä 6. Mutta käsittelyjen väliset erot olivat hyvin pienet. Eniten kiinteistä uute jäännös näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten oli käsittelyssä 3. Vuoden 2011 alkuperäisissä näytteissä oli glukoosia keskimäärin 73,8 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 25,0 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 5 ja vähiten käsittelyssä 6. Eniten kiinteistä uute jäännös näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten oli käsittelyssä 6.

Vuosina 2007 ja 2011 kiinteissä uutejäännöksissä oli selkeästi vähemmän glukoosia kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyillä 4, 5 ja 6 eli niissä käsittelyissä, joilla oli tehty hakkuutähteiden korjuuta.

Vuoden 2007 alkuperäisissä näytteissä oli galaktoosia keskimäärin 30,6 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 6,1 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten oli käsittelyssä 4. Mutta käsittelyjen erot olivat hyvin pienet. Eni-

ten kiinteissä uute jäännös näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten oli käsittelyssä 3. Vuoden 2011 alkuperäisissä näytteissä oli galaktoosia keskimäärin 37,6 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 8,2 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten käsittelyssä 6. Uuttojäännöksissä oli selkeästi vähemmän galaktoosia kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyissä 5 ja 6.

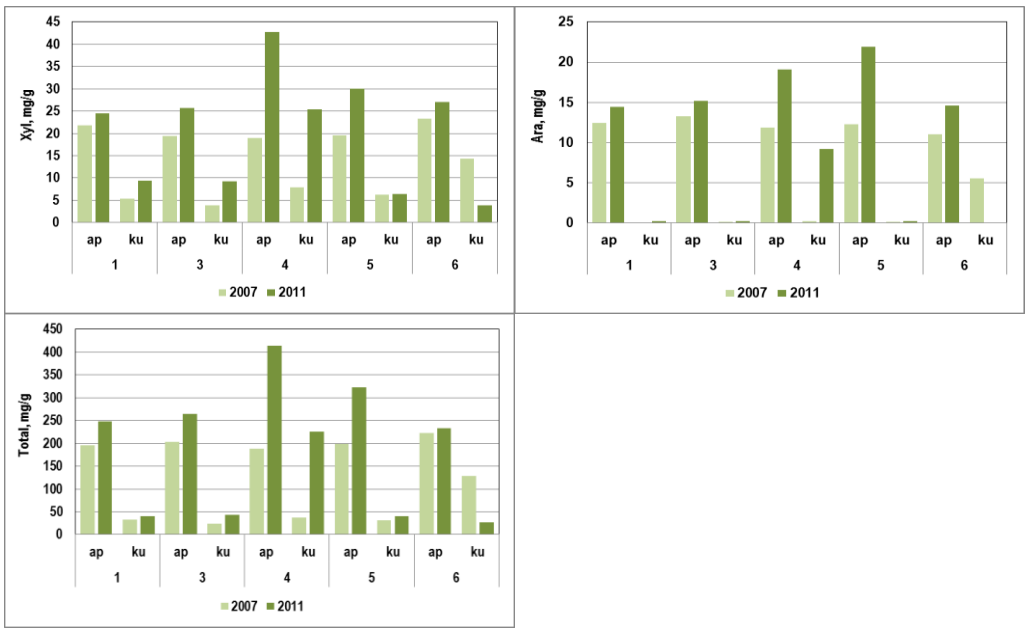
Vuoden 2007 alkuperäisissä näytteissä oli ramnoosia keskimäärin 11,5 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksissä oli keskimäärin 2,0 mg/g. Eniten alkuperäisissä humusnäytteissä oli ramnoosia käsittelyssä 6 ja vähiten oli käsittelyssä 4. Mutta käsittelyjen erot olivat hyvin pienet. Eniten kiinteistä uutejäännös näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten oli käsittelyssä 3. Vuoden 2011 alkuperäisissä näytteissä oli ramnoosia keskimäärin 15,5 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 3,3 mg/g. Eniten alkuperäisissä humusnäytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten käsittelyssä 6. Eniten kiinteissä uutejäännös näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten oli käsittelyssä 6.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä oli ramnoosia kiinteissä uutejäännöksissä selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyllä 4.

Taulukko 15. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja kuumavesiuuton jälkeen jäljelle jääneen kiinteän uutejäännöksen ksyloosin, arabinoosin ja kokonaissokereiden pitoisuudet sekä pitoisuuksien erotukset.

				Pentoosit											
				2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007-2011	2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007-2011
								ap-ap	ap-ku					ap-ap	ap-ku
					ap-ku		ap-ku	ku-ku	ero		ap-ku		ap-ku	ku-ku	ero
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Koodi	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g
751	1	1	ap	21,9		24,5		**-2,6**		12,5		14,4		**-1,9**	
751	1		ku	5,38	**16,5**	9,38	**15,1**	-4,0	1,370	0,058	**12,4**	0,241	**14,2**	-0,2	-0,182
751	1	3	ap	19,3		25,8		**-6,4**		13,3		15,2		**-1,9**	
751	1		ku	3,85	**15,5**	9,18	**16,6**	-5,3	-1,090	0,126	**13,2**	0,242	**14,9**	-0,1	-0,116
751	1	4	ap	19,0		42,8		**-23,8**		11,9		19,1		**-7,2**	
751	1		ku	7,90	**11,1**	25,3	**17,4**	-17,4	-6,367	0,216	**11,7**	9,223	**9,8**	-9,0	-9,007
751	1	5	ap	19,6		30,1		**-10,4**		12,3		21,9		**-9,6**	
751	1		ku	6,25	**13,4**	6,45	**23,6**	-0,2	-10,231	0,175	**12,1**	0,279	**21,6**	-0,1	-0,104
751	1	6	ap	23,3		27,0		**-3,8**		11,0		14,6		**-3,6**	
751	1		ku	14,3	**8,9**	3,92	**23,1**	10,4	-14,195	5,55	**5,5**	0,108	**14,5**	5,4	5,439

				2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007-2011
								ap-ap	ap-ku
					ap-ku		ap-ku	ku-ku	ero
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Koodi	Total mg/g	Total mg/g	Total mg/g	Total mg/g	Total mg/g	Total mg/g
751	1	1	ap	195		248		**-52,4**	
751	1		ku	32,8	**162**	40,9	**207**	-8,19	-44,2
751	1	3	ap	202		264		**-61,8**	
751	1		ku	24,2	**178**	42,6	**222**	-18,5	-43,3
751	1	4	ap	188		414		**-225,7**	
751	1		ku	37,2	**151**	225	**188**	-188,1	-37,6
751	1	5	ap	199		323		**-124,0**	
751	1		ku	31,3	**167**	40,7	**282**	-9,45	-115
751	1	6	ap	222		233		**-10,5**	
751	1		ku	128	**94,6**	26,3	**207**	101,5	-112



Kuvio 10. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden pitoisuuksien vertailu ksyloosi, arabinoosi ja kokonaissokeri.

Vuoden 2007 alkuperäisistä näytteissä oli ksyloosia keskimäärin 20,6 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 7,5 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten näytteissä oli käsittelyssä 4. Mutta käsittelyjen erot olivat hyvin pienet. Eniten kiinteistä uutejäännös näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten näytteissä oli käsittelyssä 3. Vuoden 2011 alkuperäisistä näytteissä oli ksyloosia keskimäärin 30,0 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksen näytteissä oli keskimäärin 10,9 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten näytteissä oli käsittelyssä 1. Eniten kiinteistä uutejäännös näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten näytteissä oli käsittelyssä 6.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteissä oli ksyloosia kiinteissä uutejäännöksissä selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyillä 5 ja 6.

Vuoden 2007 alkuperäisistä näytteissä oli arabinoosia keskimäärin 12,2 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksen näytteissä oli keskimäärin 1,2 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 3 ja vähiten näytteissä oli käsittelyssä 6. Mutta käsittelyjen erot olivat hyvin pienet. Eniten kiinteistä uute jäännös näytteissä oli käsittelyssä 6 ja vähiten näytteissä oli käsittelyssä 1. Vuoden 2011 alkuperäisistä näytteissä oli arabinoosia keskimäärin 17,0 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksen näytteissä oli keskimäärin 2,0 mg/g. Eniten alkuperäisissä näytteissä oli käsittelyssä 5 ja vähiten käsittelyssä 1. Eniten kiinteistä uutejäännös näytteissä oli käsittelyssä 4 ja vähiten näytteissä oli käsittelyssä 6.

Vuosina 2007 ja 2011 kiinteissä uutejäännöksistä oli arabinoosia selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyillä 5 ja 6.

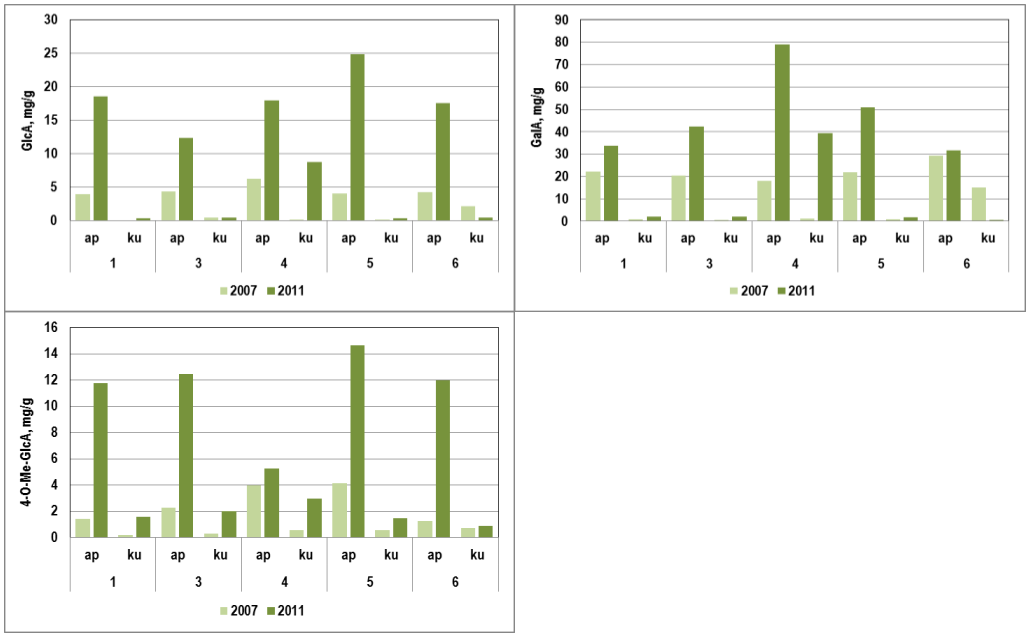
Vuoden 2007 alkuperäisistä näytteistä yhteenlaskettua totaalisokeria oli keskimäärin 201,3 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksen näytteissä oli keskimäärin 50,6 mg/g. Vuoden 2011 alkuperäisissä näytteissä yhteenlaskettua totaalisokeria oli keskimäärin 296 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksen näytteissä oli keskimäärin 75,2 mg/g. Vuosina 2007 ja

2011 näytteissä kokonaissokeria oli kiinteissä uutejäännöksissä selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyllä 4 ja 6.

Taulukko 16. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja kuumavesiuutettujen kiinteiden uutejäännöksien uronihappojen pitoisuudet, pitoisuuksien ja näytteenotto-vuosien väliset erotukset.

				Uronihapot												
				2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007-2011	2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007-2011	
								ap-ap	ap-ku					ap-ap	ap-ku	
					ap-ku		ap-ku	ku-ku	ero		ap-ku		ap-ku	ku-ku	ero	erotus
Koe-	Lohko	Käsittely	Koodi	GlcA	GlcA	GlcA	GlcA	GlcA	GlcA	GalA	GalA	GalA	GalA	GlcA	GlcA	GlcA
ala				mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
751	1	1	ap	3,94		18,6		**-14,7**		22,0		33,8		**-11,7**		
751			ku	0,075	**3,87**	0,380	**18,22**	-0,3	-14,347	0,933	**21,1**	2,01	**31,75**	-1,1	-10,641	**-10,6**
751	1	3	ap	4,33		12,4		**-8,1**		20,5		42,2		**-21,8**		
751			ku	0,508	**3,82**	0,459	**11,94**	0,0	-8,118	0,476	**20,0**	2,00	**40,24**	-1,5	-20,240	**-20,2**
751	1	4	ap	6,27		18,0		**-11,7**		17,9		79,0		**-61,1**		
751			ku	0,139	**6,13**	8,82	**9,19**	-8,7	-3,060	1,16	**16,7**	39,2	**39,75**	-38,1	-23,017	**-23,0**
751	1	5	ap	4,11		24,9		**-20,8**		22,0		50,8		**-28,8**		
751			ku	0,136	**3,97**	0,363	**24,56**	-0,2	-20,586	0,931	**21,1**	1,71	**49,08**	-0,8	-28,009	**-28,0**
751	1	6	ap	4,26		17,6		**-13,3**		29,4		31,8		**-2,4**		
751			ku	2,17	**2,09**	0,459	**17,13**	1,7	-15,040	15,2	**14,2**	0,600	**31,16**	14,6	-16,967	**-17,0**

							Uronihapot		
				2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007-2011
								ap-ap	ap-ku
					ap-ku		ap-ku	ku-ku	ero
Koe-	Lohko	Käsittely	Koodi	-O-Me-Glc	-O-Me-Glc	-O-Me-Glc	-O-Me-Glc	GlcA	GlcA
ala				mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
751	1	1	ap	1,41		11,8		**-10,4**	
751			ku	0,210	**1,20**	1,56	**10,19**	-1,4	-8,996
751	1	3	ap	2,30		12,5		**-10,2**	
751			ku	0,282	**2,02**	2,00	**10,46**	-1,7	-8,441
751	1	4	ap	3,96		5,28		**-1,3**	
751			ku	0,573	**3,39**	2,97	**2,31**	-2,4	1,078
751	1	5	ap	4,13		14,7		**-10,5**	
751			ku	0,593	**3,54**	1,50	**13,15**	-0,9	-9,617
751	1	6	ap	1,25		12,0		**-10,7**	
751			ku	0,731	**0,52**	0,874	**11,11**	-0,1	-10,596



Kuvio 11. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden pitoisuuksien vertailu uronihappot.

Vuoden 2007 alkuperäisistä näytteissä oli glukuronihappoa keskimäärin 4,6 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 0,6 mg/g. Vuoden 2011 alkuperäisissä näytteissä oli glukuronihappoa keskimäärin 18,3 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 2,1 mg/g. Vuosina 2007 ja 2011 näytteissä oli glukuronihappoa kiinteissä uutejäännöksissä selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyllä 5.

Vuoden 2007 alkuperäisissä näytteissä oli galakturonihappoa keskimäärin 22,4 mg/g ja kiinteästä uutejäännöksestä uuttui keskimäärin 3,7 mg/g. Vuoden 2011 alkuperäisissä näytteissä oli galakturonihappoa keskimäärin 47,5 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 9,1 mg/g. Vuosina 2007 ja 2011 näytteissä oli galakturonihappoa kiinteissä uutejäännöksissä selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyllä 5.

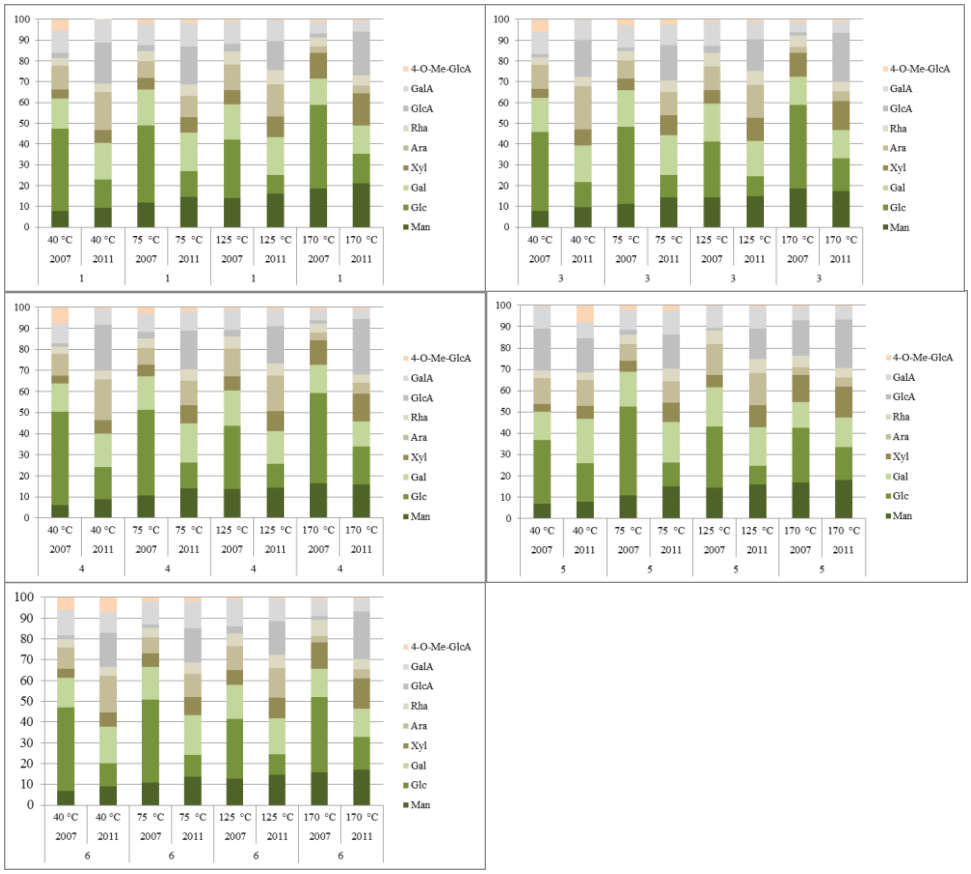
Vuoden 2007 alkuperäisissä näytteissä oli 4-O-metyyli-D-glukuronihappoa keskimäärin 2,61 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 0,48 mg/g. Vuoden 2011 al-

kuperäisissä näytteissä oli 4-O-metyyli-D-glukuronihappoa keskimäärin 11,2 mg/g ja kiinteässä uutejäännöksessä oli keskimäärin 1,8 mg/g. Vuosina 2007 ja 2011 näytteissä oli 4-O-metyyli-D-glukuronihappoa kiinteissä uutejäännöksissä selkeästi vähemmän kuin alkuperäisissä näytteissä. Suurimmat muutokset näytteiden pitoisuuksissa vuosien välillä on tapahtunut käsittelyllä 6.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden välillä tarkasteltaessa kaikkia heksooseja, pentooseja ja uronihappoja, eniten muutoksia on tapahtunut käsittelyillä 4, 5 ja 6. Näissä on myös voimakkaimmat maastokäsittelyt. Glukoosin pitoisuuden lisääntyminen voisi viitata selluloosan vapautumiseen humusnäytteestä. Metanolyysi menetelmä pilkkoo hemiselluloosan, mutta hajottaa huonosti selluloosaa.

12.7 Kuumavesiuutteiden hemiselluloosan hiilihydraattien pitoisuudet metanolyysimenetelmällä

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE-kuumavesiuutteiden hemiselluloosan sisältämien sokerimonomeerien osuudet sokerien ja vastaavien happojen kokonaismääristä tulokset metanolyysi-menetelmällä (kuvio 12, 13, 14, 15, 16; taulukko 17, 18, 19).

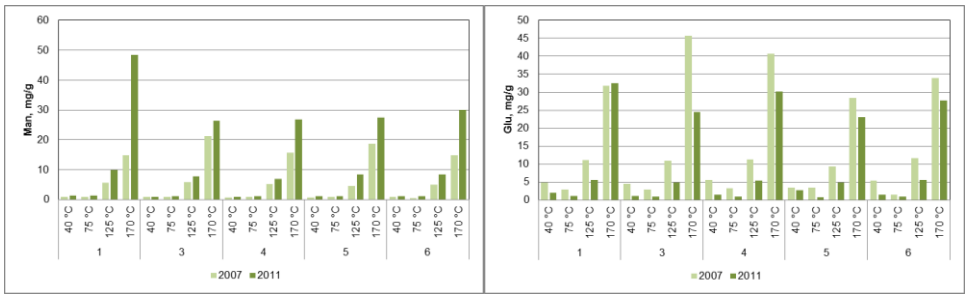


Kuvio 12. Vuoden 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa saatujen kuumavesiuutteiden hemiselluloosan hiilihydraattien prosentuaaliset pitoisuudet viidessä eri käsittelyssä.

ASE-kuumavesiuutteista on uuttunut prosentuaalisesti eniten glukoosia. Mannoosin osuus sokerien kokonaismäärästä kasvaa uuttolämpötilan noustessa. Ksyloosin pitoisuudet kasvavat lämpötilassa 170 ºC:tta suhteessa prosentuaaliseen kokonaissokerimäärään.

Taulukko 17. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE-kuumavesiuutteiden mannaanin ja glukoosin pitoisuudet, eri lämpötiloissa uuttuneiden uutteiden sokerien yhteenlasketut summat ja eri sokerien määrissä havaitut vuosien väliset erotukset.

									Heksoosit				
				2007	2007	2011	2011		2007	2007	2011	2011	
					Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus		Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Uutto °C	Man mg/g	Man mg/g	Man mg/g	Man mg/g		Glc mg/g	Glc mg/g	Glc mg/g	Glc mg/g	
751	1	1	40	0,965		1,27			4,87		1,92		
			75	0,908		1,35			2,82		1,16		
			125	5,50		9,95			11,0		5,60		
			170	14,8	22,1	48,5	61,0	-38,9	31,7	50,4	32,6	41,2	9,17
751	1	3	40	0,906		0,956			4,43		1,18		
			75	0,880		1,164			2,97		0,886		
			125	5,77		7,64			11,0		4,85		
			170	21,2	28,7	26,3	36,1	-7,34	45,7	64,1	24,5	31,4	32,7
751	1	4	40	0,755		0,901			5,60		1,52		
			75	0,836		1,14			3,24		0,993		
			125	5,16		6,91			11,3		5,37		
			170	15,6	22,4	26,7	35,7	-13,3	40,6	60,8	30,1	38,0	22,8
751	1	5	40	0,781		1,11			3,49		2,64		
			75	0,875		1,09			3,39		0,802		
			125	4,56		8,47			9,27		4,77		
			170	18,6	24,8	27,4	38,1	-13,2	28,4	44,5	23,1	31,3	13,3
751	1	6	40	0,903		1,19			5,34		1,48		
			75	0,424		1,14			1,53		0,875		
			125	5,05		8,30			11,6		5,63		
			170	14,7	21,1	30,0	40,6	-19,5	34,0	52,4	27,7	35,7	16,7



Kuvio 13. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneiden mannaanin ja glukoosin määrät ilmaistuna näytteen kuivapainoa kohden.

Vuoden 2007 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneista ASE-uutteista uuttui mannaania keskimäärin 40 ºC:ssa 0,862 mg/g, 75 ºC:ssa 0,785 mg/g, 125 ºC:ssa 5,21 mg/g ja 170 ºC:ssa 17,0 mg/g. Vuoden 2007 näytteiden eri käsittelyjen eri kuumavesiuuttolämpötiloissa uuttuneen mannaanin yhteenlasketut määrät olivat välillä 21,1–28,7 mg/g, pienimmät pitoisuudet olivat käsittelyissä 1 ja 6 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 3. Vuoden 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneista ASE uutteista uuttui mannaania keskimäärin 40 ºC:ssa 1,08 mg/g, 75 ºC:ssa 1,18 mg/g, 125 ºC:ssa 8,26 mg/g ja 170 ºC:ssa 31,8 mg/g. Vuoden 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE-kuumavesiuuttolämpötiloissa uuttuneiden uutteiden mannaanin yhteenlasketut summat

olivat välillä 35,7–61,0 mg/g, pienin tulos oli käsittelyllä 3 sekä suurin tulos oli käsittelyllä 1.

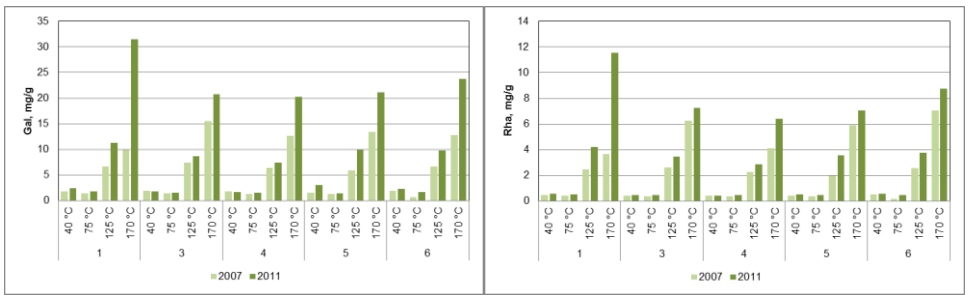
Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneiden kuumavesiuutteiden vuoden 2011 näytteissä kaikissa käsittelyissä oli uuttunut enemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Suurin muutos näytteiden pitoisuuksissa oli tapahtunut käsittelyllä 1, joka on kontrolliruutu.

Vuoden 2007 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE uutteista uuttui glukoosia keskimäärin 40 ºC:ssa 4,475 mg/g, 75 ºC:ssa 2,79 mg/g, 125 ºC:ssa 10,8 mg/g ja 170 ºC:ssa 36,1 mg/g. Vuoden 2007 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden glukoosin pienin pitoisuus oli ruudulla 5 sekä suurin pitoisuus oli ruudulla 3. Vuoden 2011 näytteistä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE uutteista uuttui glukoosia keskimäärin 40 ºC:ssa 1,75 mg/g, 75 ºC:ssa 0,943 mg/g, 125 ºC:ssa 5,24 mg/g ja 170 ºC:ssa 27,6 mg/g. Vuoden 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden glukoosin pienin tulos oli käsittelyllä 5 sekä suurin tulos oli käsittelyllä 1.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneiden kuumavesiuutteiden vuoden 2011 näytteissä ja kaikissa käsittelyissä oli uuttunut vähemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Suurin muutos oli tapahtunut käsittelyssä 1, joka on kontrolliruutu.

Taulukko 18. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE-kuumavesiuutteiden galaktoosin ja ramnoosin tulokset, eri lämpötiloissa uuttuneiden uutteiden yhteenlasketut summat ja vuosien erotukset metanolyysi-menetelmällä.

				Heksoosit					Deoksiheksoosi				
				2007	2007	2011	2011		2007	2007	2011	2011	
					Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus		Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus
Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Uutto °C	Gal mg/g	Gal mg/g	Gal mg/g	Gal mg/g		Rha mg/g	Rha mg/g	Rha mg/g	Rha mg/g	
751	1	1	40	1,80		2,44			0,462		0,570		
			75	1,33		1,73			0,390		0,503		
			125	6,69		11,3			2,48		4,18		
			170	9,91	19,7	31,5	47,0	-27,2	3,63	6,97	11,6	16,8	-9,84
751	1	3	40	1,93		1,77			0,429		0,462		
			75	1,41		1,551			0,380		0,464		
			125	7,39		8,66			2,58		3,43		
			170	15,5	26,2	20,7	32,7	-6,51	6,24	9,64	7,27	11,6	-2,00
751	1	4	40	1,72		1,59			0,395		0,420		
			75	1,28		1,50			0,360		0,447		
			125	6,39		7,37			2,23		2,88		
			170	12,6	22,0	20,2	30,7	-8,69	4,11	7,10	6,40	10,1	-3,04
751	1	5	40	1,55		3,01			0,396		0,516		
			75	1,33		1,38			0,363		0,441		
			125	5,83		9,85			1,97		3,57		
			170	13,4	22,1	21,1	35,4	-13,3	5,89	8,62	7,03	11,6	-2,94
751	1	6	40	1,87		2,31			0,511		0,553		
			75	0,616		1,60			0,182		0,445		
			125	6,61		9,81			2,54		3,75		
			170	12,7	21,8	23,8	37,5	-15,7	7,04	10,3	8,74	13,5	-3,22



Kuvio 14. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneiden galaktoosin ja ramnoosin määrät ilmaistuna näytteen kuivapainoa kohden.

Vuoden 2007 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE uutteista uuttui galaktoosia keskimäärin 40 ºC:ssa 1,78 mg/g, 75 ºC:ssa 1,19 mg/g, 125 ºC:ssa 6,58 mg/g: ja 170 ºC:ssa 12,8 mg/g. Vuoden 2007 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden galaktoosin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 1 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 3.

Vuoden 2011 näytteiden ASE-uutteissa oli galaktoosia 40 ºC:ssa keskimäärin 2,2 mg/g, 75 ºC:ssa 1,55 mg/g, 125 ºC:ssa 9,39 mg/g ja 170 ºC:ssa 23,5 mg/g. Vuoden 2011 näyt-

teiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden galaktoosin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 4 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 1.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneissa kuumavesiuutteissa galaktoosia vuoden 2011 näytteissä ja kaikissa ruuduissa oli uuttunut enemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Suurin muutos näytteiden pitoisuuksissa oli tapahtunut käsittelyssä 1, joka on kontrolliruutu.

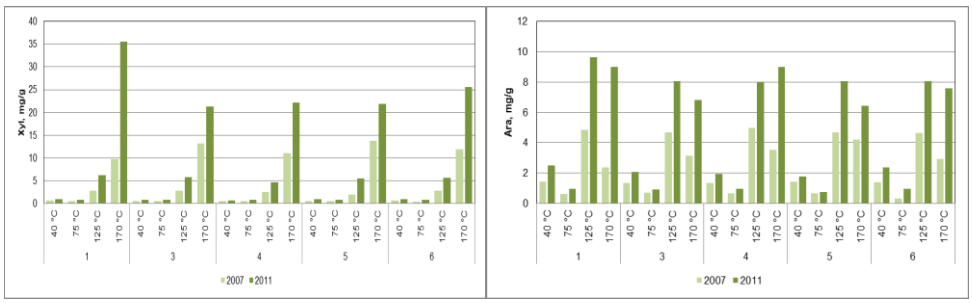
Vuoden 2007 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE uutteista uuttui ramnoosia keskimäärin 40 ºC:ssa 0,439 mg/g, 75 ºC:ssa 0,335 mg/g, 125 ºC:ssa 2,36 mg/g ja 170 ºC:ssa 5,4 mg/g. Vuoden 2007 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden ramnoosin pienin pitoisuus oli ruudulla 1 sekä suurin pitoisuus oli ruudulla 6.

Vuoden 2011 näytteistä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE uutteista uuttui ramnoosia keskimäärin 40 ºC:ssa 0,504 mg/g:, 75 ºC:ssa 0,460 mg/g, 125 ºC:ssa 3,56 mg/g ja 170 ºC:ssa 8,2 mg/g. Vuoden 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden ramnoosin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 4 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 1.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneiden kuumavesiuutteissa ramnoosia vuoden 2011 näytteissä ja kaikissa käsittelyissä oli uuttunut enemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Suurin muutos näytteiden pitoisuuksissa oli tapahtunut käsittelyssä 1, joka on kontrolliruutu.

Taulukko 19. Vuosien 2007 ja 2011 eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE - kuumavesiuutteiden ksyloosin ja arabinoosin tulokset, eri lämpötiloissa uuttuneiden uutteiden yhteenlasketut summat ja vuosien erotukset metanolyysi-menetelmällä.

				Pentoosit									
				2007	2007	2011	2011		2007	2007	2011	2011	
					Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus		Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus
Koe-ala	Lohko	Käsittely	Uutto °C	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Xyl mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g	Ara mg/g
751	1	1	40	0,523		0,852			1,43		2,49		
			75	0,436		0,700			0,596		0,949		
			125	2,68		6,15			4,85		9,65		
			170	9,74	13,4	35,5	43,2	-29,8	2,36	9,24	9,00	22,1	-12,9
751	1	3	40	0,493		0,768			1,33		2,05		
			75	0,459		0,786			0,680		0,890		
			125	2,68		5,69			4,67		8,07		
			170	13,2	16,8	21,3	28,6	-11,76	3,12	9,79	6,82	17,8	-8,04
751	1	4	40	0,452		0,642			1,33		1,95		
			75	0,428		0,691			0,638		0,942		
			125	2,52		4,55			4,96		7,99		
			170	11,1	14,5	22,2	28,1	-13,6	3,51	10,4	9,02	19,9	-9,47
751	1	5	40	0,423		0,875			1,44		1,75		
			75	0,422		0,666			0,642		0,718		
			125	1,83		5,46			4,68		8,05		
			170	13,7	16,4	21,8	28,8	-12,4	4,21	11,0	6,43	17,0	-5,98
751	1	6	40	0,576		0,901			1,36		2,35		
			75	0,247		0,727			0,300		0,937		
			125	2,75		5,61			4,63		8,08		
			170	11,9	15,5	25,5	32,8	-17,3	2,93	9,22	7,61	19,0	-9,75



Kuvio 15. Vuosien 2007 ja 2011 eri lämpötiloissa uuttuneiden ksyloosin ja arabinoosinmäärät ilmaistuna näytteen kuivapainoa kohden.

Vuoden 2007 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE:lla uutteista uuttui ksyloosia keskimäärin 40 ºC:ssa 0,493 mg/g, 75 ºC:ssa 0,398 mg/g, 125 ºC:ssa 2,49 mg/g ja 170 ºC:ssa 11,9 mg/g. Vuoden 2007 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden ksyloosin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 1 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 6. Näytteiden ksyloosin yhteenlaskettujen pitoisuuksien ollessa samaa suuruusluokkaa.

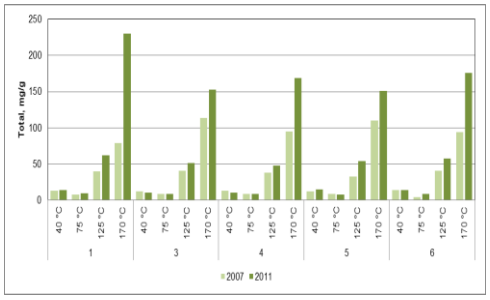
Vuoden 2011 näytteistä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE uutteista uuttui ksyloosia keskimäärin 40 ºC:ssa 0,808 mg/g, 75 ºC:ssa 0,714 mg/g, 125 ºC:ssa 5,49 mg/g ja 170 ºC:ssa 25,3 mg/g. Vuoden 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden ksyloosin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 4 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 1.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneiden kuumavesiuutteissa ksyloosia vuoden 2011 näytteissä ja kaikissa käsittelyissä oli uuttunut ksyloosia enemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Suurin muutos näytteiden pitoisuuksissa oli tapahtunut käsittelyssä 1, joka on kontrolliruutu.

Vuoden 2007 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE-uutteista uuttui arabinoosia keskimäärin 40 ºC:ssa 1,38 mg/g, 75 ºC:ssa 0,571 mg/g, 125 ºC:ssa 4,76 mg/g ja 170 ºC:ssa 3,2 mg/g. Vuoden 2007 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden arabinoosin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 6 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 5. Näytteiden arabinoosin yhteenlaskettujen pitoisuuksien ollessa hyvin samaa suuruusluokkaa.

Vuoden 2011 näytteistä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE-uutteista uuttui arbinoosia keskimäärin 40 ºC:ssa 2,12 mg/g, 75 ºC:ssa 0,887 mg/g, 125 ºC:ssa 8,37 mg/g ja 170 ºC:ssa 7,8 mg/g. Vuoden 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden arabinoosin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 5 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 1.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneiden kuumavesiuutteissa arabinoosia vuoden 2011 näytteissä ja kaikissa käsittelyissä oli uuttunut arabinoosia enemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Suurin muutos näytteiden pitoisuuksissa oli tapahtunut käsittelyssä 1, joka on kontrolliruutu.



Kuvio 16. Kokonaissokeripitoisuuksien vertailuja vuosilta 2007 ja 2011.

Vuoden 2007 näytteissä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE-uutteista uuttui yhteenlaskettua kokonaissokeria keskimäärin 40 ºC:ssa 12,3 mg/g, 75 ºC:ssa 7,12mg/g, 125 ºC:ssa 37,9 mg/g ja 170 ºC:ssa 98,2 mg/g. Vuoden 2007 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden kokonaissokerin pienin pitoisuus oli käsittelyssä 1 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 5.

Vuoden 2011 näytteistä eri lämpötiloissa uuttuneista ASE-uutteista uuttui yhteenlaskettua kokonaissokeria keskimäärin 40 ºC:ssa 12,9 mg/g, 75 ºC:ssa 8,23 mg/g, 125 ºC:ssa 54,3 mg/g ja 170 ºC:ssa 176 mg/g. Vuoden 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri lämpötiloissa ASE:lla uuttuneiden kuumavesiuutteiden kokonaissokerien pienin pitoisuus oli käsittelyssä 3 sekä suurin pitoisuus oli käsittelyssä 1.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri käsittelyjen ja eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneiden kuumavesiuutteissa kokonaissokeria vuoden 2011 näytteissä ja kaikissa käsittelyissä oli uuttunut enemmän verrattuna vuoden 2007 näytteisiin. Suurin muutos näytteiden pitoisuuksissa oli tapahtunut käsittelyssä 1, joka on kontrolliruutu.

Korkeammissa lämpötiloissa kaikilla lohkoilla kokonaissokerien kohdalla vuoden 2011 pitoisuudet ovat suurempia verrattuna vuoden 2007 tuloksiin. Tämä ilmiö oli heksoosien, pentoosien ja uronihappojen osalla lukuun ottamatta glukoosia, jossa vuoden 2007 tulokset olivat suurempia.

Lämpötilan ollessa yli 100 ºC vesi voi helposti hydrolysoida ja liuottaa hemiselluloosia biomassasta. Analyysien tulokset tukivat teoriaa, sillä 125 ja 170 ºC:ssa uuttui enemmän kuin matalammissa lämpötiloissa.

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden pitoisuuksissa heksoosien, pentoosien ja uronihappojen osalta olivat suurimmat muutokset tapahtuneet enimmäkseen käsittelyssä 1 ja hieman käsittelyllä 5. Koska käsittely 1 on hakkaamaton kontrolli, siinä havaitut muutokset eivät ole voineet johtua avohakkuusta ja sitä seuranneista kokopuun korjuukäsittelyistä.

12.7.1 Alkuperäisen näytteen ja kiinteän uutejäännöksen sekä kuumaan veteen uutteiden hemiselluloosan sokerimonomeerien kokonaismäärän vertailu

Tarkasteltiin vielä lähemmin alkuperäisen näytteen ja kiinteän uutejäännöksen sekä eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE-uutteiden hemiselluloosan hiilihydraatti pitoisuuksia tärkeimpien sokereiden osalta (taulukko 20).

Taulukko 20. Vuosien 2007 ja 2011 mannaanin, glukoosin, galaktoosin ja ramnoosin eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE-kuumavesiuutteiden yhteenlaskettujen summien erotus alkuperäisten näytteiden ASE:lla uuttuneiden kiinteiden uutejäännösten erotuksesta.

	2007	2007	2007	2011	2011	2011
	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)
Ruutu/	Man	Man	Man	Man	Man	Man
Käsittely	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	22,1	27,9	**-5,7**	61,0	28,4	**32,7**
3	28,7	31,3	**-2,5**	36,1	33,3	**2,8**
4	22,4	22,5	**-0,1**	35,7	34,8	**0,8**
5	24,8	27,0	**-2,2**	38,1	34,2	**3,9**
6	21,1	18,9	**2,2**	40,6	31,7	**8,9**

	2007	2007	2007	2011	2011	2011
	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)
Ruutu/	Glc	Glc	Glc	Glc	Glc	Glc
Käsittely	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	50,4	45,4	**5,0**	41,2	49,7	**-8,4**
3	64,1	50,3	**13,7**	31,4	49,1	**-17,7**
4	60,8	46,5	**14,3**	38,0	33,5	**4,5**
5	44,5	48,4	**-3,9**	31,3	70,7	**-39,5**
6	52,4	21,2	**31,2**	35,7	40,8	**-5,1**

	2007	2007	2007	2011	2011	2011
	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)
Ruutu/	Gal	Gal	Gal	Gal	Gal	Gal
Käsittely	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	19,7	25,2	**-5,5**	47,0	27,8	**19,2**
3	26,2	29,3	**-3,1**	32,7	31,4	**1,3**
4	22,0	24,3	**-2,3**	30,7	27,2	**3,5**
5	22,1	27,5	**-5,4**	35,4	33,6	**1,8**
6	21,8	16,1	**5,7**	37,5	27,0	**10,5**

	2007	2007	2007	2011	2011	2011
	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)
Ruutu/	Rha	Rha	Rha	Rha	Rha	Rha
Käsittely	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	6,97	8,8	**-1,8**	16,8	11,4	**5,4**
3	9,64	12,9	**-3,3**	11,6	13,8	**-2,2**
4	7,10	8,5	**-1,4**	10,1	14,4	**-4,3**
5	8,62	10,3	**-1,7**	11,6	11,3	**0,3**
6	10,3	7,3	**3,0**	13,5	10,1	**3,4**

	2007	2007	2007	2011	2011	2011
	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)
Käsittely	Xyl	Xyl	Xyl	Xyl	Xyl	Xyl
	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	13,4	16,5	**-3,1**	43,2	15,1	**28,1**
3	16,8	15,5	**1,3**	28,6	16,6	**12,0**
4	14,5	11,1	**3,4**	28,1	17,4	**10,7**
5	16,4	13,4	**3,0**	28,8	23,6	**5,2**
6	15,5	8,9	**6,6**	32,8	23,1	**9,7**

	2007	2007	2007	2011	2011	2011
	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)	Uuttojen summa	ap-ku	Uuttojen summat-(ap-ku)
Käsittely	Ara	Ara	Ara	Ara	Ara	Ara
	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	9,24	12,4	**-3,2**	22,1	**14,2**	7,9
3	9,79	13,2	**-3,4**	17,8	**14,9**	2,9
4	10,4	11,7	**-1,3**	19,9	**9,8**	10,1
5	11,0	12,1	**-1,1**	17,0	**21,6**	-4,6
6	9,22	5,5	**3,7**	19,0	**14,5**	4,5

Eri lämpötiloissa tehtyjen kuumavesiuutteiden yhteenlaskettujen yhteen laskettujen sokerimonomeerien määrä ja alkuperäisten näytteiden ja uutejäännösten välisenä erotuksena määritetty sokerien poistuma vastasivat hyvin toisiaan vuoden 2007 ja myös vuoden 2011näytteissä. Erot olivat hyvin pienet, lukuun ottamatta käsittelyn 1 eroja. Uuttojen pitoisuuksien summat olivat pienempiä lukuun ottamatta käsittelyn 6 mannaani pitoisuuksia. Vuoden 2011 mannaanin pitoisuuksissa uuttojen summat olivat suurempia ja suurin ero oli ruudulla 1.

Vuoden 2007 näytteissä glukoosilla uuttojen summien pitoisuudet olivat isommat verrattuna kiinteiden näytteiden erotuksiin lukuun ottamatta käsittelyä 5. Suurin ero oli käsittelyn 6 pitoisuuden kohdalla. Glukoosin kohdalla vuoden 2011 näytteissä oli eroja käsittelyjen välillä ja suurin ero on käsittelyn 5 kohdalla. Verrattuna vuoden 2011 pitoisuuksia, niin uuttojen pitoisuudet olivat pienemmät verrattuna kiinteiden näytteiden erotuksiin lukuun ottamatta käsittelyä 4. Suurin ero oli vuoden 2011 näytteissä käsittelyn 5 pitoisuuden kohdalla.

Vuosien 2007 ja 2011 galaktoosin, ramnoosin, ksylosin ja arabinoosin eri lämpötiloissa tehtyjen kuumavesiuutteiden yhteenlaskettujen yhteen laskettujen sokerimonomeerien määrä ja alkuperäisten näytteiden ja uutejäännösten välisenä erotuksena määritetty sokerien poistuma vastasivat hyvin toisiaan.

Vuoden 2007 uuttojen galaktoosin pitoisuuksien summat olivat pienempiä lukuun ottamatta käsittelyn 6 pitoisuuksia. Vuoden 2011 galaktoosin uuttojen summien ja kiinteiden erotuksissa oli suurempi vaihtelu käsittelyjen välillä sekä uuttojen pitoisuuksien summat olivat pienemmät verrattuna kiinteiden näytteiden erotuksiin. Suurin ero oli galaktoosilla käsittelyn 1 pitoisuuksissa.

Vuoden 2007 uuttojen ramnoosin pitoisuuksien summat olivat pienempiä kiinteiden näytteiden erotuksiin lukuun ottamatta käsittelyn 6 pitoisuuksia. Vuoden 2011 ramnoo-

sin uuttojen summien erotuksen kiinteiden erotuksiin pitoisuudet olivat hyvin samanlaiset verrattuna vuoden 2007.

Vuoden 2007 uuttojen ksyloosin pitoisuuksien summat olivat suurempia kiinteiden näytteiden erotuksiin lukuun ottamatta käsittelyn 1 pitoisuuksia. Vuoden 2011 ksyloosin pitoisuuksien uuttojen summat olivat selkeästi isompia verrattuna kiinteiden näytteiden tuloksiin. Suurin ero ksyloosilla oli käsittelyllä 1.

Vuoden 2007 uuttojen arabinoosin pitoisuuksien summat olivat pienempiä kiinteiden näytteiden erotuksiin lukuun ottamatta käsittelyn 6 pitoisuuksia. Vuoden 2011 arabinoosin pitoisuuksien uuttojen summat olivat suurempia verrattuna kiinteiden näytteiden tuloksiin lukuun ottamatta käsittelyä 5. Suurin ero arabinoosilla oli käsittelyllä 5.

Vuoden 2007 ja 2011 tulokset eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE-uuttojen summien erotus alkuperäisten näytteiden ja kiinteiden uutejäännöksien erotuksien tuloksia tarkasteltaessa, muutoksia oli tapahtunut eniten ruuduilla 1, 5 ja 6.

12.8 Hemiselluloosan monosakkaridit, Monomeerit-menetelmällä

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden eri lämpötiloissa uuttuneista ASE-kuumavesiuutteista analysoitiin hemiselluloosan vapaiden yksittäisten monosakkaridien pitoisuudet monomeerit menetelmällä. Taulukuissa 21 ja 22 tarkastellaan tarkemmin mannoosin, glukoosin, galaktoosin, ramnoosin, ksyloosin ja arabinoosin tuloksia. Uronihappojen tulokset on esitelty liitteessä 9.

Taulukko 21. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden hemiselluloosan heksoosien ja deoksiheksoosien pitoisuudet ja niiden vertailu.

				Heksoosi									
				2007		2011		2007-2011 erotus	2007		2011		2007-2011 erotus
Koe-ala	Lohko	Koe	Uutto °C	Man mg/g		Man mg/g		Man mg/g	Glc mg/g		Glc mg/g		Glc mg/g
751	1	1	40	0,131		0,064			2,17		1,38		
			75	0,023		0,042			0,741		0,637		
			125	0,206		0,212			1,18		1,18		
			170	3,57	3,93	3,63	3,95	-0,018	4,25	8,34	6,63	9,82	-1,48
751	1	3	40	0,095		0,036			1,70		1,37		
			75	0,031		0,014			0,813		0,428		
			125	0,210		0,160			1,11		0,850		
			170	3,96	4,30	2,40	2,61	1,69	6,80	10,42	5,36	8,01	2,42
751	1	4	40	0,171		0,045			2,16		1,64		
			75	0,045		0,015			1,13		0,503		
			125	0,148		0,141			0,643		0,949		
			170	2,30	2,67	1,93	2,13	0,538	5,65	9,58	5,55	8,64	0,94
751	1	5	40	0,170		0,044			2,11		1,47		
			75	0,041		0,016			1,26		0,450		
			125	0,149		0,171			1,08		0,951		
			170	2,94	3,30	2,62	2,85	0,451	6,34	10,79	5,76	8,63	2,16
751	1	6	40	0,172		0,076			2,10		1,49		
			75	0,036		0,018			1,00		0,473		
			125	0,225		0,175			1,16		1,04		
			170	4,45	4,89	2,63	2,89	1,99	8,26	12,51	5,82	8,83	3,69

													Deoksiheksoosi
				2007		2011		2007-2011 erotus	2007		2011		2007-2011 erotus
Koe-ala	Lohko	Koe	Uutto °C	Gal mg/g		Gal mg/g		Gal mg/g	Rha mg/g		Rha mg/g		Rha mg/g
751	1	1	40	0,473		0,381			0,038		0,031		
			75	0,094		0,103			0,007		0,012		
			125	1,12		1,37			0,250		0,245		
			170	7,79	9,48	7,84	9,69	-0,212	2,28	2,57	2,81	3,10	-0,530
751	1	3	40	0,457		0,185			0,035		0,035		
			75	0,122		0,068			0,012		0,010		
			125	1,34		0,896			0,238		0,277		
			170	8,07	9,99	5,26	6,41	3,58	2,80	3,08	1,75	2,07	1,01
751	1	4	40	0,574		0,154			0,030		0,026		
			75	0,119		0,055			0,012		0,008		
			125	0,592		0,633			0,121		0,173		
			170	6,00	7,29	4,72	5,56	1,73	1,70	1,86	1,45	1,65	0,207
751	1	5	40	0,570		0,218			0,032		0,030		
			75	0,117		0,091			0,011		0,010		
			125	1,02		1,02			0,196		0,222		
			170	7,36	9,07	6,45	7,77	1,29	2,34	2,58	1,85	2,12	0,465
751	1	6	40	0,640		0,312			0,045		0,043		
			75	0,109		0,076			0,012		0,011		
			125	1,72		1,08			0,295		0,230		
			170	5,03	7,50	6,66	8,13	-0,64	4,56	4,92	2,19	2,47	2,44

Taulukko 22. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden hemiselluloosan pentoosien ja kokonaissokeripitoisuudet ja niiden vertailu.

		Pentoosit											Total			
		2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007	2007	2011	2011	2007-2011
						erotus					erotus	2007				erotus
Käsittely	Uutto	Xyl	Xyl	Xyl	Xyl	Xyl	Ara	Ara	Ara	Ara	Ara	Total	Total	Total	Total	Total
	°C	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	40	0,149		0,149			0,634		0,566			3,72		2,75		
	75	0,026		0,032			0,089		0,068			1,04		0,949		
	125	1,12		1,29			2,67		2,66			6,80		7,24		
	170	7,83	9,13	9,14	10,6	-1,48	4,02	7,41	3,85	7,14	0,270	30,9	42,5	35,3	46,3	-3,83
3	40	0,135		0,095			0,573		0,460			3,10		2,27		
	75	0,038		0,025			0,153		0,086			1,21		0,685		
	125	0,939		0,850			2,22		2,19			6,39		5,46		
	170	7,25	8,36	5,58	6,55	1,81	2,87	5,82	2,78	5,52	0,302	33,0	43,7	24,0	32,4	11,3
4	40	0,108		0,088			0,456		0,386			3,576		2,41		
	75	0,030		0,020			0,109		0,069			1,51		0,714		
	125	0,671		0,693			1,32		1,824			3,61		4,57		
	170	6,62	7,43	6,47	7,27	0,160	3,50	5,38	4,010	6,29	-0,910	26,6	35,3	24,8	32,5	2,76
5	40	0,110		0,103			0,533		0,426			3,63		2,39		
	75	0,029		0,025			0,116		0,082			1,63		0,742		
	125	0,815		0,877			2,24		2,139			5,78		5,61		
	170	7,25	8,20	6,07	7,07	1,13	3,72	6,61	3,301	5,95	0,663	31,1	42,1	27,0	35,7	6,35
6	40	0,162		0,167			0,710		0,552			3,95		2,74		
	75	0,028		0,025			0,098		0,091			1,34		0,760		
	125	1,33		0,834			2,86		2,186			7,97		5,81		
	170	11,2	12,7	5,88	6,91	5,77	4,42	8,08	3,174	6,00	2,077	39,9	53,2	27,3	36,7	16,5

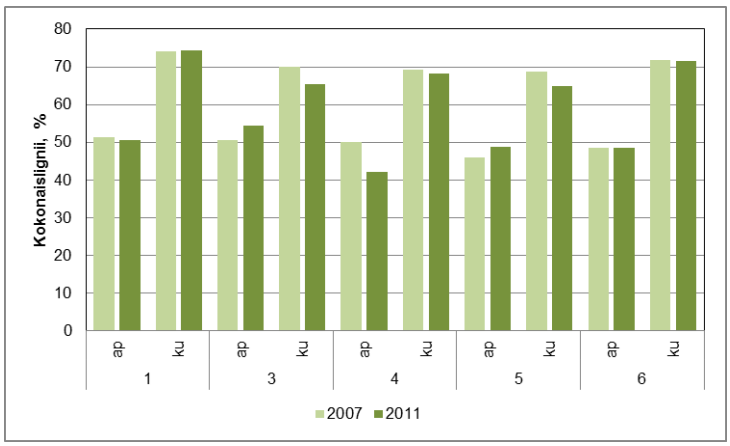
Suurimmaksi osaksi vuoden 2007 näytteiden eri lämpötilojen yhteenlaskettujen summien pitoisuudet olivat heksooseilla ja pentooseilla samoja tai suurempia kuin vuoden 2011 pitoisuudet. Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden välillä eri ASE:lla lämpötiloissa uuttuneiden kuumavesiuutteiden suurimmat pitoisuuksien erot mannaanilla, glukoosilla, ramnoosilla, ksyloosilla ja arabinoosilla olivat käsittelyllä 6 eli sen käsittelyn, josta kaikki hakkuutähteet oli korjattu pois. Galaktoosilla suurin ero vuosien välillä oli käsittelyllä 3, jossa kaikki hakkutähteet oli jätetty maahan.

12.9 Klason ligniini

Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten humusnäytteiden ja kuumavesiuutettujen näytteiden kiinteiden uutejäännöksien sisältämän Klason ligniin määrä (taulukko 23; kuvio 17). Tuloksissa ei ole huomioitu liukoisen ligniini kohdalla ns. u-kerrointa, joka on hiilihydraateista johtuva kerroin. Tässä tapauksessa se olisi ollut 0,3 g näytepunnituksella 0,18. Kokonaisligniini on Klason ligniinin orgaanisesta aineksesta ja liukoisen ligniinin summa.

Taulukko 23. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja kiinteiden uutejäännöksien Klason ligniinin ja liukoisen ligniinin tulokset.

Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Koodi	2007 Klason ligniini org.aine. %	2011 Klason ligniini org.aine. %	2007 Liukoinen ligniini %	2011 Liukoinen ligniini %	2007 Kokonais-ligniini %	2011 Kokonais-ligniini %
751	1	1	ap	49,2	48,2	2,20	2,39	51,4	50,6
			ku	73,1	73,5	0,863	1,01	74,0	74,5
751	1	3	ap	48,8	52,4	1,84	2,09	50,6	54,5
			ku	69,2	64,4	0,818	0,873	70,0	65,3
751	1	4	ap	48,1	40,2	1,84	2,07	49,9	42,2
			ku	68,3	67,4	0,835	0,865	69,1	68,2
751	1	5	ap	44,2	47,0	1,67	1,86	45,9	48,8
			ku	67,9	64,1	0,748	0,748	68,6	64,8
751	1	6	ap	46,2	46,5	2,43	1,96	48,6	48,5
			ku	70,9	70,6	0,852	0,79	71,7	71,4



Kuvio 17. Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE-kuumavesiuutteiden kiinteiden uutejäännöksien Klason ligniinin ja liukoisen ligniinin tulokset.

Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja kiinteiden uutejäännöksien Klason ligniinin ja liukoisen ligniinin tuloksissa olivat hyvin samanlaisia erikäsittelyjen välillä. Kiinteissä uuttojäännöksissä ligniinin suhteellinen osuus oli selvästi suurempi kuin alkuperäisissä näytteissä, mikä johtuu siitä, että kuumaan veteen on uuttunut suhteellisesti paljon enemmän hemiselluloosaa kuin ligniiniä. Pientä eroavaisuutta on havaittavissa vuosien 2007 ja 2011 näytteiden käsittelyjen 3, 4 ja 5 tuloksissa. Käsittelyjen 3 ja 4 alkuperäisten näytteiden kokonaisligniinipitoisuudet ovat vähän kasvaneet kiinteän uutejäännöksen pitoisuuden pienentyessä. Käsittelyn 5 näytteissä kävi päinvastoin, alkupe-

räisten näytteiden kokonaisligniinipitoisuuksien pienentyessä ja kiinteän uutejäännöksen pitoisuuden kasvaessa.

Ligniini maatuu hitaasti metsämaan muihin orgaanisiin yhdisteisiin verrattuna, minkä seurauksena sen pitoisuus orgaanisessa aineessa kasvaa maatumisen alkuvaiheessa. Tämä ilmiö on havaittavissa ASE:lla kuumavesiuutetuista kiinteistä uutejäännösnäytteistä. Mutta alkuperäisissä näytteissä neljän vuoden jälkeen maaston käsittelystä oli havaittavissa lievää ligniinin hajoamista vain lohkolla 3. Missä ligniinin tulos on hieman isompi vuoden 2011 näytteissä. Muuten eroja neljän vuoden aikana ligniinin hajoamiseen ei ollut juuri tapahtunut.

13 Pohdinta ja johtopäätökset

Opinnäytetyössä fraktioitiin paineistetulla kuumavesiuutolla (PHWE) maanäytteistä orgaania ja epäorgaanisia yhdisteitä sekä yhdisteryhmiä. Kuumavesiuutot suoritettiin kaupallisella ASE-laitteistolla, joka soveltui hyvin maanäytteiden uuttamiseen. Voidaan todeta, että ASE-laitteistossa luottimena käytetty vesi on ympäristöystävällinen, hyvä ja halpa uuttoliuotin. Vettä käyttämällä päästään eroon myös terveydelle haitallisten liuottimien käytöstä sekä jatkoanalyyseja häiritsevistä komponenteista.

Yleensä ASE-kuumavesiuutoissa lämpötilassa 40 °C:tta huuhtoutuu helposti veteen liukenevat analyytit, 75 °C:ssa tietyt sidokset aukeavat/katkeavat, 125 °C:ssa alkaa tapahtua yhdisteiden hydrolyysiä ja korkeimmassa tässä työssä käytetyssä lämpötilassa 170 °C:ssa hydrolyysi tehostuu. Suurimmalla osalla tässä työssä kemiallisilla menetelmillä määritetyistä yhdisteistä 40 ºC:een lämpötilassa uuttui enemmän kuin 75 ºC:een lämpötilassa. Koska kyseessä oli saman näytteen peräkkäinen uutto, tällainen tulos selittyy ainakin osittain sillä, että veteen helposti liukenevat yhdisteet ovat uuttuneet jo 40 ºC:een lämpötilassa. Korkeammassa 75 ºC lämpötilassa uuttoon on jäänyt vähemmän yhdisteitä, koska alle sadan asteen lämpötiloissa veden hydrolysointikyky ei ole vielä muuttunut niin paljon, että hemiselluloosaa muuhun biomassaan yhdistävät sidokset hydrolysoitui-

sivat. Syynä tähän on veden polaarisuuden muuttuminen lämpötilan funktiona, eri uuttolämpötiloilla voidaan erotella liukoisuudeltaan erilaisia yhdisteryhmiä toisistaan. Lämpötilan ollessa yli 100 ºC:tta veden polaarisuus alkaa muuttua, ja korkeammissa lämpötiloissa vesi muuttuu yhä enemmän poolittoman liuottimen kaltaiseksi. Tämän lisäksi samanaikainen happamuuden lisääntyminen lisää orgaanisten yhdisteiden hydrolysoitumista, jolloin paineistettu kuuma vesi liuottaa erityisesti hemiselluloosia ja uuteaineita sekä jossain määrin myös ligniiniä biomassasta.

Tämän työn yhtenä sivutavoitteena oli selvittää voitaisiinko luopua myrkyllisten silylointireagenssien ja kaasukromatografin käytöstä vapaiden sokereiden sokerikoostumuksen mittauksessa vesifaasista. Tätä testattiin kapillaarielektroforeesilla, jolla pystytään analysoimaan sokereita suoraan uuttonesteestä, esikäsittelynä ollessa ainoastaan uutteiden suodatus. Alustavat tulokset olivat lupaavia, ja menetelmällä saatiin analysoitua yleisimmät sokerit (liite 10).

Vuosien 2007 ja 2011 näytteiden kuumavesiuutteiden pH-arvot olivat alhaisimmat lämpötiloissa 125 ja 170 °C:tta, eli korkeammassa uuttolämpötilassa uuttoliuokseen vapautui enemmän vetyioneja kuin 40 ja 75 °C:een lämpötiloissa. Vastaava uuttoliuoksen happamuuden kasvu käytettäessä korkeammissa uuttolämpötiloissa on huomattu myös puuta ja muita biomassoja uutettaessa (Kilpeläinen 2015). Ilmiö voi johtua siitä, että uuttolämpötilan noustessa hemiselluloosasta vapautuu enemmän etikkahappoa, minkä vuoksi uutteen pH laskee. Tällä ilmiöllä voi olla vaikutusta aineiden uuttumiseen, sillä pH:n aleneminen ja siihen liittyvä vapaiden asetyyliryhmien määrän kasvaminen lisäävät biomassassa olevien yhdisteiden hydrolysoitumista. Alhaisissa uuttolämpötiloissa maanäytteistä saadut uuttoliuokset olivat selvästi happamampia kuin puun vastaavat vesiuutteet. Lämpötilan kohottamisen aiheuttama happamuuden muutos oli vähäisempi maata kuin puuta uutettaessa. Tästä huolimatta lämpötilan kasvattaminen lisäsi uuttuneiden yhdisteiden kokonaismäärää merkittävästi, eli pienikin happamuuden lisääntyminen vaikutti merkittävästi uuton saantoon.

Korkeimmissa uuttolämpötiloissa valmistetuissa uutteissa oli selkeä voimakas haju, intensiivinen väri ja enemmän kiintoainetta. Kaasukromatografisten analyysien perusteella korkeimpien lämpötilojen uutteissa oli yksittäisiä yhdisteitä noin kaksinkertainen

määrä verrattuna matalien lämpötilojen uutteisiin. Tämän huomattiin häiritsevän yhdisteiden tarkastelua kromatogrammeissa.

Maan uuttuvan kokonaistypen tulos oli pienin käsittelyllä 6 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 100 % + kantojen nosto, 100 % +kuusen istutus) eli siinä käsittelyssä, josta kaikki hakkuutähteet oli korjattu pois. Tästä voidaan päätellä, että vaikka hakkuutähteiden mukana poistuvan typen kokonaismäärä ei ole kovin suuri maan typpivarastoon verrattuna, muutos oli kuitenkin niin iso, että se voitiin havaita typen kokonaismäärää koskevissa tuloksissa. Voidaan miettiä, vähenikö helppoliukoisen typen määrä nimenomaan kokopuun korjuun vaikutuksesta.

Ravinnetarkastelussa fosforin määrä oli lisääntynyt käsittelyissä 3 (Avohakkuu + laikkumätästys + kuusen istutus) ja 4 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kuusen istutus). Käsittelyissä oli jätetty osa hakkuutähteestä korjaamatta eli hakkuutähteistä oli vapautunut fosforia maaperään. Fosforia vapautuu hakkuutähteistä nopeasti, mutta yleensä typpeä sitoutuu enemmän ensimmäisinä vuosina hakkuun jälkeen kuin sitä vapautuu (Ukonmaanaho, Nieminen & Hytönen 2014, 99).

Orgaanisen kokonaishiilen pitoisuus väheni selkeästi käsittelyllä 6 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 100 % + kantojen nosto, 100 % +kuusen istutus). Orgaanisen kokonaishiilen pitoisuuksien vähenemistä oli tapahtunut myös käsittelyillä 3 (Avohakkuu + laikkumätästys + kuusen istutus) ja 5 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kantojen nosto, jätetään 25 kpl/ha + kuusen istutus). Aikaisemmissa tutkimustuloksissa on todettu, että orgaanisen kokonaishiilen pitoisuus nousee heti hakkuiden jälkeen, mutta lähtee sen jälkeen laskuun (Ukonmaanaho ym. 2014, 103).

Kaliumpitoisuudet laskivat kaikilla käsittelyruuduilla (3–6) paitsi kontrolliruudulla (1). Näytteiden välillä kaliumpitoisuuksissa oli selkeä lasku neljän vuoden jälkeen kokeen aloittamisesta. Kaliumia on pidetty kriittisenä ravinteena kokopuukorjuussa, sillä sen pitoisuudet pienenevät kokopuukorjuukäsittelyssä (Ukonmaanaho ym. 2014,103).

Alumiinin, kalsiumin ja magnesiumin pitoisuudet lisääntyivät neljän vuoden aikana. Muutoksia oli tapahtunut kaikilla käsittelyillä (3–6), mutta ei kontrolliruudulla (1)

Maanäytteiden ASE-kuumavesiuutteiden hemiselluloosasta metanolyysi-menetelmällä pilkottujen sekä yksittäisten hiilihydraattien jakauma vuoden 2007 näytteissä oli: heksoosit 69 %, pentoosit 16 % ja uronihappot 15 %. Vuoden 2011 näytteissä oli heksooseja 49 %, pentooseja 22 % ja uronihappoja 29 %. Esimerkkinä havupuiden hemiselluloosa koostuu pääosin mannoosista ja tätä irtosikin toiseksi eniten humusnäytteiden analyyseissä suhteessa kokonaissokerimäärään. Glukoosi on sokereista ainoa, jota saadaan sekä selluloosasta, että hemiselluloosasta. Aikaisemmissa tutkimuksissa on todettu, että puumassat sisältävät noin 40 % heksoosi-sokereita ja vain 11 % pentoosi-sokereita. Kun taas turpeessa kuiva-aineen ainesosien tyypilliset suhteet ovat selluloosa 11,4 % ja hemiselluloosa 17 % (Korhonen 2012). Glukoosia olikin ylivoimaisesti eniten humusnäytteissä. Glukoosin ja vähän ksyloosinkin huomattiin reagoivan parhaiten vuosien välisiin eroihin. Vuoden 2011 näytteissä glukoosipitoisuuksien huomattiin olevan selkeästi pienempiä verrattuna vuoden 2007 näytteisiin, kun taas ksyloosilla vaikutus oli päinvastainen.

Eri lämpötiloissa tehtyjen kuumavesiuutteiden yhteenlaskettujen sokerimonomeerien määrä ja alkuperäisten näytteiden ja uutejäännösten välisenä erotuksena määritetty sokerien poistuma vastasivat hyvin toisiaan vuoden 2007 ja 2011näytteissä.

Vuoden 2007 ja 2011 näytteissä monomeerit-menetelmällä kokonaissokeripitoisuudet olivat pienemmät kuin metanolyysi-menetelmällä. Tulokset ovat oikeansuuntaisia, sillä monomeerit-menetelmällä saadaan vapaat sokerit uuteliuoksesta. Metanolyysi-menetelmällä saadaan uuteliuoksesta vapaat sokerit sekä hemiselluloosasta pilkotut sokerit.

Vuosien 2007 ja 2011humus- ja kiinteiden uutejäännösnäytteiden tuloksissa selluloosan osalta suurin muutos on tapahtunut käsittelyssä 6 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 100 % + kantojen nosto, 100 % +kuusen istutus), jossa kaikki hakkuutähteet korjattiin pois.

Vuosien 2007 ja 2011 eri lämpötiloissa kuumavesiuutettujen kiinteiden uutejäännöksien Klason ligniinin ja liukoisen ligniinin kaikki tulokset olivat isompia kuin alkuperäiset näytteet. Tämä johtui siitä, että kuumavesiuutto poisti kiintoaineesta hemiselluloosaa, mutta menetelmä liuotti huomattavasti vähemmän ligniiniä, jolloin ligniinin suhteellinen osuus kiintoaineessa kasvoi. Ennen käsittelyä ja neljä vuotta käsittelyjen jälkeen mitatuissa ligniinipitoisuuksissa ei ollut merkittäviä eroja.

Metsämaan ligniinin kokonaismäärän avulla voidaan kuvata metsämaan orgaanisen aineen hajoavuutta. Ligniini hajoaa hitaasti metsämaan muihin orgaanisiin yhdisteisiin verrattuna, minkä seurauksena sen pitoisuus orgaanisessa aineessa kasvaa maatumisen alkuvaiheessa. Karike- ja maanäytteiden Klason ligniini menetelmällä saadut ligniinin pitoisuudet ovat usein todellista pitoisuutta suurempia, johtuen siitä, että jäännös sisältää muutakin kuin ligniiniä. (Häkkinen, 2008, 300–303)

Neljän vuoden aika ei ollut tässä tapauksessa riittävän pitkä, että saataisiin suuria eroja käsittelyjen välille. Eri menetelmillä analysoiduista näytteistä ja niistä saaduilla tuloksilla eri maaperäkäsittelyissä oli tapahtunut erilaisia muutoksia. Mutta eri yhdisteiden kohdalla muutokset eivät kohdistuneet aina samaan maaperäkäsittelyyn. Kokonaisuutta tarkasteltaessa voidaan todeta, että enimmäkseen muutoksia epäorgaanilla ja orgaanisilla yhdisteillä oli maastokäsittelyillä 4 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kuusen istutus), 5 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 70 % + kantojen nosto, jätetään 25 kpl/ha + kuusen istutus) ja 6 (Avohakkuu + laikkumätästys + hakkuutähteistä kerätään 100 % + kantojen nosto, 100 % +kuusen istutus). Kontrolliruudulla 1 oli myös tapahtunut ASE-uutteista mitattujen tulosten perusteella muutoksia, jotka eivät voi johtua maastokäsittelyistä.

Suurimmat muutokset varmasti johtuivatkin helposti hajoavien (esim. pienet juuret ja lehdet) yhdisteiden vaikutuksesta. Vaikeasti hajoavien kantojen ja ligniinin osalta olisi tarvittu pidempi havainnointiaika. Sääolosuhteilla on varmasti ollut myös vaikutusta, sillä vuodet 2008 ja 2009 olivat poikkeuksellisen lämpimiä ja kuivia sekä vuotta 2010 hallitsi hellekaudet ja rajusateet. Maaperän orgaanisen aineksen hajoamiselle kuiva tai liian kostea maaperä ei ole otollisin olosuhde. Humuksen hiiliyhdisteiden mikrobiologinen hajotus on hyvin hidasta ja helposti hajoava tuore hakkuutähde aiheuttikin todennä-

köisesti suurimmat erot käsittelyjen välille. Lehtien ja hienojuurien osalta hajotus on niin nopeaa, että valtaosa ravinteista vapautuu 3–5 vuoden kuluessa hakkuusta ja kannot sekä oksat vapauttavat ravinteensa kiertoon vasta yli kymmenen vuotta hakkuun jälkeen (Laurén ym. 2007, 284).

Myöskään vuonna 2008 istutetuilla kuusen taimilla ei ole konkreettista vaikutusta maaperän humuksen yhdisteiden pitoisuuksiin, sillä kolme vuotta istutuksesta taimet ja niiden juuristo ovat hyvin pienet, jotta ne olisivat pystyneet suuremmin vaikuttamaan maaperän yhdisteiden pitoisuuksiin.

Lisätietoa yhdisteistä ja yhdisteryhmistä sekä niiden maantieteellisestä vaikutuksesta saamme analysoituamme humusnäytteet myös kahdelta muulta koe-alalta Längelmäeltä ja Anjalankoskelta. Tässä opinnäytetyössä käytetyn Paltamon koe-alan tulokset eivät ole riittävän kattavia selittämään energiapuun korjuun vaikutusta kasvihuonekaasulaskennassa tarkasteltavaan maan hiilivarastojen koon muutoksen. Kaikilla näillä tuloksilla on tarkoitus auttaa kasvihuonelaskennassa tehtävää hiilen kierron mallintamista ymmärtämällä paremmin orgaanisen aineksen hajoamisprosesseja. Kuitenkaan mallinnuksilla ei saada koko totuutta asiasta, vaan aina pitää olla mahdollisuus tarkastaa kokeellisella tutkimuksella. Metsä- ja metsäympäristö on monimuotoinen ja haavoittuva erilaisille ihmisten sekä luonnon omille vaikutuksille.

Selvitettäviä asioita jatkotutkimuksiin olisivat uuttoliuosten säilyvyysaika, tuntemattomat yhdisteet, uuttoliuosten ja kiinteiden uutejäännösten orgaanisten happojen määrittäminen, Anjalankosken ja Längelmäen koe-alojen analysointien loppuunsaattaminen ja näiden tulosten tietokantojen kokoaminen. Näiden toimenpiteiden jälkeen tehtäisiin mitattujen ja analysoitujen tulosten perusteella menetelmien ja tulosten lopullinen tarkastelu. Selvittäen, että mitkä analyysit ovat kuvaavimmat jatkoa ajatellen ja pystytäänkö näytteiden yhdistämisillä saamaan kustannustensäästöjä näytteiden oton vähentämisellä ja näytteiden yhdistämisellä sekä analyysimäärien valikoimisella ja vähentämisellä. Uusien maaperänäytteiden otolla kesäkaudella 2015 saataisiin pidempi ajanjakso mahdollisille maaperässä tapahtuneille suuremmille muutoksille.

Työssä erilaisista maaperä analyyseistä saadut monipuoliset, laajat ja syvällisetkin tulokset tietokantoineen toimivat erinomaisena lähtökohtana jatkotutkimuksille niin kansallisella kuin kansainvälisellä tasolla.

Lähteet

Aalto Yliopisto 2015. Puukemia. Puun hemiselluloosien rakenne ja ominaisuudet. www.puukemia. kk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L8.pdf. 11.3.2015.

Berg, B. & McClaugherty, C. 2003. Plant litter. Decomposition, humus formation, carbon sequestration. Springer Verlag. Berlin, 286.

Bioenergianeuvoja 2015. http://www.bioenergianeuvoja.fi/faktaa/puun-lampoarvo. 11.3.2015.

Bioenergiatieto-verkkopalvelu 2015. Metsän uudistaminen. http://www.archive-fi-2012.com/fi/b/2012-10-03_361527_12/Metsän-uudistaminen-Bioenergiatieto-verkkopalvelu. 11.3.2015.

Byman, O. 2010. Kuusen ja hemiselluloosan paineistettu kuumavesiuutto, uutteen konsentrointi, hydrolysointi ja fermentointi etanoliksi. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Insinöörityö, 14.

DIXON, H. B. F. 1980. ABBREVIATED TERMINOLOGY OF OLIGOSACCHARIDE CHAINS. Department of Biochemistry. University of Cambridge. Tennis Court Road. Cambridge CB2 1QW. UK. Pure & Appl.Chem., Vol.54, No.8, pp.1517—1522, 1982. 0033—4545/82/081517—06$03.OO/O, Printed in Great Britain, Pergamon Press Ltd., 1518.

González-Vila, F. J., Lankes, U. & Lüdemann, H.-D. 2001. Comparison of the information gained by pyrolytic techniques and NMR spectroscopy on the structural features of aquatic humic substances. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 58-59(2001), 349-359.

Haar, L., Gallagher, J.S. & Kell, G.S. 1984. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. NBS/NRC Steam Tables: Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1984, 266.

Hartikainen, H. 2014. Orgaaninen aines maan kasvukunnon ylläpitäjänä. Elintarvike- ja ympäristötieteidenlaitos, Helsingin yliopisto. Luentosarja. http://www.humuspehtoori.fi/wp-content/ uploads/ 2014/03/ helin%C3%A4-hartikainen.pdf. 14.11.2014.

Hartonen, K. 1999. Supercritical fluid extraction and pressurized hot water extraction – novel environmentally friendly analytical techniques, biological and environmental applications. Helsinki 1999, 11–58.

Helsingin yliopisto 2015. http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/puu/ puunkemia-linenrakenne.html. 11.3.2015.

Hiissa, T., Sirén, H., Savolahti, P. & Kotiaho, P. 1999. Anionien ja kationien määritys kapillaarielektroforeesilla. Menetelmän testaus ja optimointi. Työraportti 99-34. Helsinki: POSIVA OY (1999), 77.

Hyvärinen, H. 2001. Kasviperäiset biomolekyylit-fenoliset yhdisteet ja terpeenit. MTT:n julkaisuja sarja A 100. Jyväskylä: Jyväskylän yliopistopaino 2001, 9.

Häkkinen, P. 2008. Metsätieteen aikakauskirja 4/2008. 6. Artikkeli. Tieteen tori. Metsätieteen aikakauskirja, 300–303.

Ilvesniemi, H., Forsius, M., Finér, L., Holmberg, M., Kareinen, T., Lepistö, A., Piirainen, S., Pumpanen, J.,Rankinen, K., Starr, M., Tamminen, P., Ukonmaanaho, L. & Vanhala, P. 2002. Carbon and nitrogen storagesand fluxes in Finnish forest ecosystems. Julkaisussa: Käyhkö, J. & Talve, L. (toim.). Understanding the global system. The Finnish perspective. The Finnish Global Change Research Programme FIGARE.ISBN 951-29-2407-2, 69–82.

Ilvesniemi, H., MMT, professori, Metla, haastattelut opinnäytetyön aikana 2013-2015.

Ilmatieteenlaitos 2015. http://ilmatieteenlaitos.fi/vuosi-2007, vuosi-2008, vuosi-2009, vuosi-2010, vuosi-2011, 1.6.2015.

Indufor Oy & Simosol Oy. Lahden kaupungin metsien hiilitaseen selvittäminen 8.2.2011, Aalto yliopisto Lahden keskus, 7, 8, 10, 13.

Jaarinen, S. & Niiranen, J., 2008, Laboratorion analyysitekniikka, Edita, 5–6 p.

Jääskeläinen, A-S. & Sundgvist, H. 2007. Puun rakenne ja kemia. 607, Helsinki: Otatieto.

Kallio, M., Salminen, O. & Sievänen, R. 2014. Low Carbon Finland 2050 - platform:skenaariot metsäsektorille. Metlan työraportteja 308. http://www.metla.fi/julkaisut/workingpapers/2014/mwp308.htm ISBN 978-951-40-4296-2 (PDF) ISSN 1795-150X.

Kilpeläinen, P. 2015. Pressurized hot water flow-through extraction of birch wood, 2015. Laboratory of Eood and Paper Chemistry Faculty of Science and Engineerin. Åbo Akademi University, 9.

Kilpeläinen, P., Kitunen. V., Hemming. J., Pranovich. A., Ilvesniemi, H., & Stef Willför, S. 2014. Pressurized hot water flow-through extraction of birch sawdust – Effects of sawdust density and sawdust size, BIOREFINERY Nordic Pulp & Paper Research Journal Vol 29 no (4) 2014, 547–556.

Kilpeläinen, P., Leppänen, K., Spetz, P., Kitunen, V., Ilvesniemi, H., Pranovich, A., & Willför, S. 2014. Pressurised hot water exctraction of acetylated xylan from birch sawdust. Haastattelu Kilpeläinen liittyen artikkeliin, 1.4.2015.

Korhonen, R. 2012. Kylpyturpeen ominaisuudet ja laatusuositukset Suomessa. Characteristics and the quality guidelines of balneological peat in Finland, Suoseura — Finnish Peatland Society ISSN 0039-5471. Helsinki 2012 Suo 63(1): 1–8 — Research articles, 5.

Kronholm, J. 2015. Analyyttisen kemian laboratorio. http://www.helsinki.fi/ kemma/data/kemiaa-kumpulassa/ vesiliuottimena.pdf., 2.5.2015.

Kubin, E., Hartman, M., Ilvesniemi, H., Kokko, A., Murto, T., Pasanen, J., Piispanen, J., Pohjola, S., Seppänen, R., Tarvainen, O., Tillman-Sutela, E. & Tolvanen, A. 2011. Työraportin luonnos 2.9.2011.

Kurri, A-K. 2011. Humuksen karakterisointi ja analytiikka. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Soveltavan kemian osasto. Pro gradu –tutkielma ja erikoistyö, 5, 31. www.ymparisto.fi/download/noname/%7BAD95B56C-56C7.../91725.

Laitinen, R. & Toivonen, J. 1982. Yleinen ja epäorgaaninen kemia, 13. painos, Otatieto Oy, 146-147.

Laurén, A. & Palviainen, M. 2007. Tieteen tori. Metsätieteen aikakauskirja 3/2007. Päätehakkuu ja orgaanisen aineksen hajotus, 283.

Lehtonen, A. 2009, Metsätieteen aikakauskirja 3/2009. Tieteen tori, Metsäntutkimuslaitos, Vantaan yksikkö, 272–274.

Lehtonen, A., MMT, Metsäntutkimuslaitos, Vantaan yksikkö, artikkelista Metsätieteen aikakauskirja 3/2009 Tieteen tori. Haastattelu Lehtonen, 21.11.2012.

Levy, E. & Fügedi, D. 2006. The Organic Chemistry of Sugar. Published in 2006 by CRC Press, 2.4.1 DISACCHARIDES, 2.4.2. OLIGOSACCHARIDES, Electrophoresis, 23, 2002, 3865-3883.

Liski, J., Lehtonen, A., Palosuo, T., Peltoniemi, M., Eggers, T., Muukkonen, P. & Mäkipää, R. 2006. Carbon accumulation in Finland's forests 1922–2004 – an estimate obtained by combination of forest inventory data with modelling of biomass, litter and soil. Ann. For. Sci. 63, 687–697.

Liski, J., Palosuo, T., Peltoniemi, M. & Sievänen, R. 2005. Carbon and decomposition model Yasso for forestsoils. Ecological Modelling 189(1–2). 168–182.

Liski, J., Repo, A., Känkänen, R., Vanhala, P., Seppälä, J., Antikainen, R., Grönroos, J., Karvosenoja, N., Lähtinen, K., Leskinen, P., Paunu, V-V. & Tuovinen, J-P. 2011. Metsäbiomassan energiakäytön ilmastovaikutukset Suomessa, SUOMEN YMPÄRISTÖ 5, 11.

Magnani, F., Mencuccini, M., Borghetti, M., Berbigier, P., Berninger, F., Delzon, S., Grelle, A., Hari, P., Jarvis, P., Kolari, P., Kowalski, A., Lankreijer, H., Law, B. , Lindroth, A., Loustau, D., Manca, G., Moncrieff, J., Rayment, M., Tedeschi, V., Valentini, R. & John Grace. 2007.The human footprint in the carbon cycle of temperate and boreal forests. doi:10.1038/nature05847Vol 447, 848-850.

Magnani,F., Mencuccini, M., Borghetti, M., Berbigier, P., Berninger, Delzon, S., Grelle, A, Hari,A, Jarvis, P, Kolari, P., Kowalski, A., Lankreijer, H,, Beverly E. Law,Anders Lindroth, A., Loustau, D., Manca, G., Moncrieff, J., Rayment, M., Tedeschi, V, Valentini, R. & Grace, J. 2007. The human footprint in the carbon cycle of temperate and boreal forests, Vol 447| 14 June 2007| doi:10.1038/nature05847.

Melillo, J. M., Steudler, P., Aber, J., Newkirk, K., Lux, H., Bowles, F., Catricala, C., Magill, A., Ahrens, T. & Morrisseau, S. 2002. Soil Warming and Carbon-Cycle Feedbacks to the Climate System. Science 298. 2173 (2002), DOI: 10.1126/science.1074153, 2173–2175.

Metsäntutkimuslaitos 2012. Julkaisut. Workingpapers. http://www.metla.fi/ julkaisut/workingpapers /2012/ mwp240_4_4.3.pdf. 14.11.2015.

Metsäntutkimuslaitos 2014. http://www.metla.fi/suomen-metsat/, 14.11.2014.
Metsäntutkimuslaitos 2014. http://www.metla.fi/hanke/3534/index.htm, 14.11.2014.
Metsäntutkimuslaitos 2014. http://www.metla.fi/metinfo/tilasto/laatu/vmi-metsavarat-maak.htm#maaluokat, 14.11.2014.
Metsäntutkimuslaitos 2014. Maankäsittelyn ja lannoituksen vaikutus metsämaahan ja puustoon, http://www.metla.fi/hanke/3534/ index.htm, 11.11.2014.

Metsäntutkimuslaitos, Metlan (Luken). Vantaan laboratorion menetelmäohjeet 2014.

Metsäntutkimuslaitos 2012. Suomen metsät 2012, Kriteeri 2 Terveys ja elinvoimaisuus, Maaperän kemiallinen tila 2.2. http://www.metla.fi/ metinfo/ kestavyys/c2-chemical-soil.htm, 16.12.2014.

Metsäverkko 2014. http://virtuoosi.pkky.fi/metsaverkko/metsaekologia. 11.11.2014
Miller. D.J., Yang, Y., Grabanski, C.B., Lagadec, A. J-M., Hageman, K.J., Belghazi, M. & Hawthorne, S.B. 1998. Extraction and chromatography with subcritical water. The 8th International Symposium on Supercritical Fluid Chromatography and Extraction, July 12.–16. 1998 St. Louis, Missouri, USA, L55.

Minkkinen, K. 1999. Effect of forestry drainage on the carbon balance and radiative forcing of peatlands in Finland. Helsingin yliopisto, Metsäekologian laitos. ISBN 952-91-1547-4. Väitöskirja, 42.

Mäkipää, R. 2012. Ilmastonmuutos ja metsien hoito vaikuttavat metsien hiilitaseeseen, Metsätieteen aikakauskirja 2/2012, 140.

Mäkipää, R., Lehtonen, A. & Peltoniemi, M. 2008. Monitoring carbon stock changes in European forests using forest inventory data. In: Dolman, A.J., Freibauer, A. & Valentini, R. (eds.). The continental-scale greenhouse gas balance of Europe. Ecological Studies 203, 191–210.

Mälkönen, E. 2003. Metsämaa ja sen hoito. Metsäntutkimuslaitos. Karisto Oy. Hämeenlinna 2003, 14–15, 81, 88–89.

Otavan opisto. Nettiluennot, 2015. opinnot.internetix.fi/fi/muikku2materiaalit/ lukio/ke/ke1/5._bio-orgaaninen_kemia/5.2hiilihydraatit?C:D=hNkS.hfZI&m: selres =hNkS.hfZI, 16.12.2014.

Palosuo T. , Wihersaari, M. & Liski, J. 200l. Net Greenhouse Gas Emissions Due to Energy Use of Forest Residues-Impact of Soil Carbon Balance. EFI Proceedings No. 39.

Pasanen, J., Reijo Seppänen, R. & Keskitalo, A. 2009. Kantojen noston ja hakkuutähteiden keruun ekologiset ja metsänhoidolliset vaikutukset. Raportti koekenttien perustamisvaiheista 2005–2008, 8. http://www.metla.fi/hanke/3475/pdf/Rap%202009%20Hankkeen%20koekenttien%20perustamisvaiheet%202005-2008.pdf.

Peltoniemi, M., Mäkipää, R., Liski, J. & Tamminen, P. 2004. Changes in soil carbon with stand age – anevaluation of a modeling method with empirical data. Glob. Chang. Biol. 10, 2078–2091.

Piesala, P. 2011. Puun monet mahdollisuudet. Suomen Metsäyhdistys ry. Erweko 2011, 20. http://www.metsa.fi/sivustot/metsa/fi/metsatalous/ metsaymparisto/metsatjailmastonmuutos/sivut/default.aspx.

Richter, B., Jones. B., Ezzell, J. & Porter, N. 1996. Accelerated Solvent Ex-traction, A Technique for Sample Preparation, Dionex, Salt Lake City Technical Center, 1515 West 2200 South, Suite A, Salt Lake City, Utah 84119, Anal. Chem., 1996, 68 (6), pp, DOI: 10.1021/ac9508199, 1033–1039.http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ ac9508199.

Riekkola, M-L & Hyötyläinen, T. 2000. Kromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. Analyyttisen kemian laboratorio. Helsingin Yliopisto. Helsinki 2000, 329.

Riekkola, M-L & Hyötyläinen, T. 2000, Kromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. Helsingin Yliopisto. Analyyttisen kemian laboratorio. Helsinki 2000, 329.

Salminen, O. 2015. Luonnonvarakeskus. Haastattelu Salminen, 13.5.2015.

Setälä, H. & Huhta, V. 1991. Soil fauna increase Betulapendula growth: Laboratory experiments with coniferous forest floor. Ecology 72: 665–671.

Sievänen, R., Asikainen, A., Vapaavuori, E. & Ilvesniemi, H. 2012. Suomen metsäenergia ja hiilivarat ja niiden käyttö ilmastonmuutokseen sopeutumisessa, 56. http://www.metla.fi/julkaisut/workingpapers/2012/mwp240.pdf.

Sievänen, R., Lehtonen, A., Ojanen, P. & Salminen, O. 2012. Metlan työraportteja 240. Metsien hiilitaseet, 197. http://www.metla.fi/julkaisut/workingpapers/2012/ mwp240_4_4.3.pdf.http://www.metla.fi/hanke/3534/index.htm.

Silander, S. 2002. ALIKRIITTISEN VEDEN KÄYTTÖ KROMATOGRAFISESSA EROTUKSESSA. LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN KORKEAKOULU. Kemiantekniikan osasto. Teknillisen kemian laboratorio. DIPLOMITYÖ, 6–12,15.

Siren, H. 2013, Paperista raaka-aineeksi, luentosarja. 16.11.2014. http://www. slideshare.net/SitraEkologia/heli-siren-1552013-puuperisist-raakaaineista.

Sirén, H., & Karppinen, P. 2001, Kapillaarielektroforeesi, AEL:n kurssi 16.–17.5.2001, Julkaisu Y090206, AEL, Helsinki 2001.

Smolander, A., Kanerva, A., Adamczyk, B. & Kitunen, V. 2011. Nitrogen transformation in boreal forest soils-does composition of plant secondary compounds give any explanations?, Plant and Soil, Volume 350, August 27 June 2011, 1.

Smolander, A., MMT, Metsäntutkimuslaitos, haastattelu 26.6.2014.

Thermo Scientific Dionex ASE 350 Systems, Accelerated Solvent Exctractor Operator's Manual 2008.

Ukonmaanaho, L., Nieminen, M., Hytönen, J., Nieminen, T., Moilanen, M., Kantola, M., Kiikkilä, O., Lauren, A., Merilä, P, Penttilä, T., Piispanen, J., Starr, M.,

Kaila, A., Pyhtilä, H. & Perämäki, P 2014. Energiapuukorjuun vaikutus ravinne- ja raskasmetallihuuhtoutumiin ja ravinteiden riittävyyteen suometsissä. Metlan työraportteja 289, 99.

Weast, R.C. ed., CRC handbook of chemistry and physics, 58th Ed., CRC Press Inc, USA, 1978,.C-771–778.

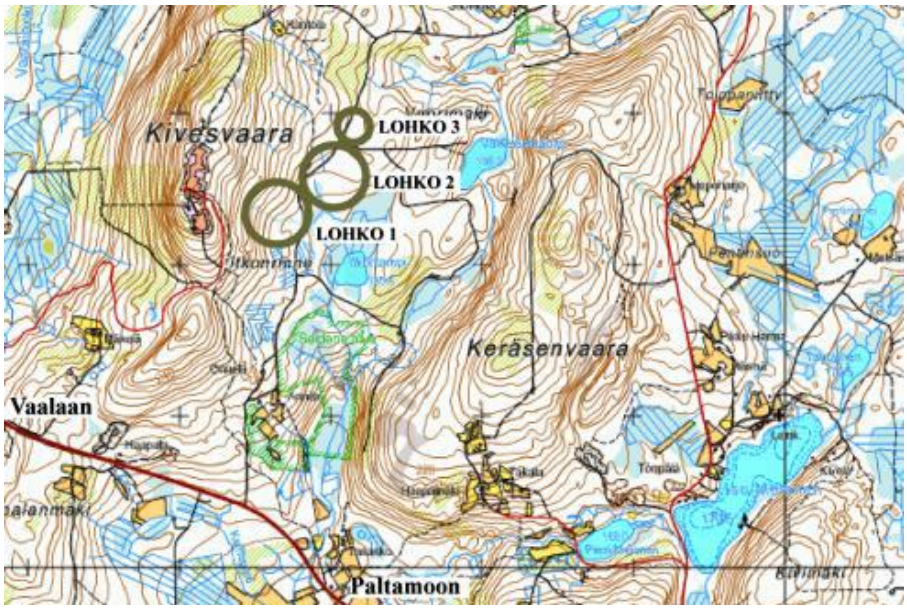
Wikibooks. http://fi.wikibooks.org/wiki/Orgaaninen_kemia/Isomeria,Internet, 4.4.2015.

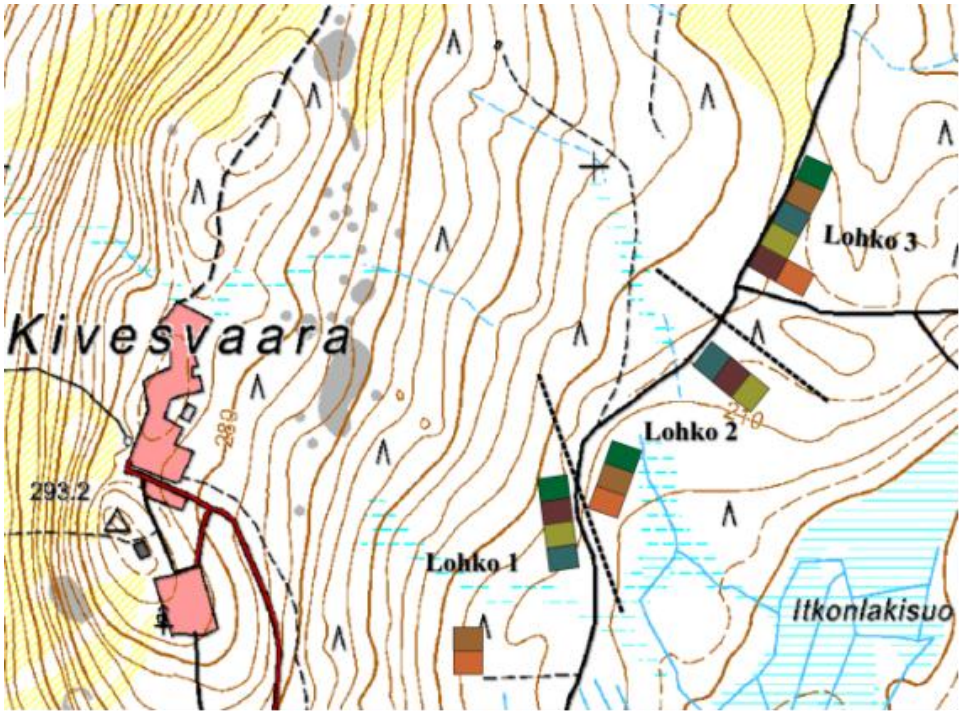
Wikipedia, http://fi.wikipedia.org/wiki/Glykosidisidos, Internet haku 16.12.2014.

Ympäristöministeriö, maa- ja metsätalousministeriö, Työ- ja elinkeinoministeriö sekä Ilmasto-opas.fi. https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/videot-ja-visualisoinnit/-/artikkeli/e493e406-74bd-4684-8f5d-215d419784de/ ilmastonmuutoksen-vaikutukset-ja-niihin-sopeutuminen-kuvina.html, 08.05.2015.

Liitteet

Paltamon koealueen sijainti ja koejärjestelyt.





Vuoden 2007 ASE:lta saatujen uutteiden kiintoaineiden laskennat.

Koe-ala	Lohko	2007 Ruutu	Uutto °C	ASE:lta uute-neste ml	ASE:lta saadun uuttenesteen kiinto-aine g	Uuttoa ennen laskennallinen massa g	Kunkin uuton jälkeen jäljellä oleva laskennallinen massa g	Kiinto-aineen vaikuttama muutos% massassa uuton jälkeen %	Kiinto-aineen summa uuttojen jälkeen g	Laskennallinen erotus alkp.punnitus-uuttojen jälkeen g
751	1	1	40	33	0,0964	5,1468	5,0504			1,0741
751	1	1	75	32	0,0730	5,0504	4,9775	1,4		
751	1	1	125	36	0,3067	4,9775	4,6708	7,5		
751	1	1	170	40	0,6944	4,6708	3,9764	21,3	1,1704	
751	1	3	40	33	0,0858	4,2778	4,1920			1,0797
751	1	3	75	32	0,0582	4,1920	4,1338	1,4		
751	1	3	125	36	0,3154	4,1338	3,8184	8,9		
751	1	3	170	43	0,7061	3,8184	3,1123	25,8	1,1655	
751	1	4	40	34	0,1119	4,8072	4,6953			1,2506
751	1	4	75	33	0,0884	4,6953	4,6069	1,9		
751	1	4	125	35	0,3213	4,6069	4,2856	8,7		
751	1	4	170	42	0,8408	4,2856	3,4448	26,6	1,3624	
751	1	5	40	33	0,1076	4,6094	4,5018			1,2048
751	1	5	75	30	0,0834	4,5018	4,4184	1,9		
751	1	5	125	38	0,3276	4,4184	4,0909	9,1		
751	1	5	170	42	0,7938	4,0909	3,2971	26,8	1,3123	
751	1	6	40	35	0,0903	3,4607	3,3704			0,9152
751	1	6	75	33	0,0607	3,3704	3,3097	1,8		
751	1	6	125	38	0,2417	3,3097	3,0680	9,0		
751	1	6	170	40	0,6128	3,0680	2,4552	27,2	1,0055	

Vuoden 2007 pH tulosten tilastointi.

Koeala	Lohko	Käsittely	Uutto C°		pH
751	1	1	40		3,46
751	1	2	40		3,43
751	1	3	40		3,44
751	1	4	40		3,47
751	1	5	40		3,46
751	1	6	40		3,63
751	1	(1-6)	40 °C	ka	3,48
				STDEV	0,074
				RSD%	2,13
				min	3,43
				max	3,63
751	1	1	75		3,72
751	1	2	75		3,58
751	1	3	75		3,53
751	1	4	75		3,63
751	1	5	75		3,69
751	1	6	75		3,8
751	1	(1-6)	75 °C	ka	3,66
				STDEV	0,098
				RSD%	2,69
				min	3,53
				max	3,80
751	1	1	125		3,52
751	1	2	125		3,45
751	1	3	125		3,09
751	1	4	125		3,53
751	1	5	125		3,49
751	1	6	125		3,63
751	1	(1-6)	125 °C	ka	3,45
				STDEV	0,187
				RSD%	5,42
				min	3,09
				max	3,63
751	1	1	170		3,63
751	1	2	170		3,52
751	1	3	170		3,25
751	1	4	170		3,51
751	1	5	170		3,5
751	1	6	170		3,63
751	1	(1-6)	170 °C	ka	3,51
				STDEV	0,139
				RSD%	3,96
				min	3,25
				max	3,63

Vuoden 2007 ja 2011 pH tulokset.

Koe-ala	Lohko	Koe	Lämpötila °C	2007 pH	2011 pH
751	**1**	**1**	40	3,46	3,55
			75	3,72	3,56
			125	3,52	3,16
			170	3,63	3,23
751	**1**	**3**	40	3,44	3,47
			75	3,53	3,53
			125	3,09	3,2
			170	3,25	3,25
751	**1**	**4**	40	3,47	3,58
			75	3,63	3,62
			125	3,53	3,32
			170	3,51	3,4
751	**1**	**5**	40	3,46	3,48
			75	3,69	3,57
			125	3,49	3,21
			170	3,5	3,27
751	**1**	**6**	40	3,63	3,49
			75	3,8	3,5
			125	3,63	3,22
			170	3,63	3,23

Totaalitypen vuoden 2007 ja 2011 näytteiden pitoisuudet, käsittelyjen summat sekä erotukset.

Koe-ala	Lohko	Ruutu	Uutto °C	2007 DN mg/kg	Ruutujen DN summa mg/kg	Kaikkien Ruutujen ka mg/kg	Ruutujen RSD%	2011 DN mg/kg	Ruutujen DN summa mg/kg	Ruutujen ka mg/kg	Ruutujen RSD%	Ruutujen 2007-2011 erotus mg/kg	Ruutujen keski-arvojen 2007-2011 erotus mg/kg
751	1	1	40	233				291					
751	1	1	75	223				281					
751	1	1	125	745				1031					
751	1	1	170	1996	3197			2919	4521			-1324	
751	1	3	40	205				259					
751	1	3	75	189				269					
751	1	3	125	635				914					
751	1	3	170	1864	2893			2728	4170			-1278	
751	1	4	40	280				296					
751	1	4	75	263				333					
751	1	4	125	747				1053					
751	1	4	170	2198	3488			2923	4606			-1118	
751	1	5	40	233				227					
751	1	5	75	217				234					
751	1	5	125	680				885					
751	1	5	170	1962	3092			2676	4022			-930	
751	1	6	40	638				220					
751	1	6	75	649				220					
751	1	6	125	1683				783					
751	1	6	170	1949	4918	3518	21	2440	3664	4447	9	1254	-930

Kokonaishiilen 2007 ja 2011 pitoisuudet, käsittelyjen summat sekä erotukset.

Koe-ala	Lohko	Ruutu	Uutto °C	DN mg/kg	2007 DOC mg/kg	Ruutujen DOC summa, mg/kg	Lohkojen ka mg/kg	2007 Lohkojen RSD%	2011 DOC mg/kg	Ruutujen DOC summa, mg/kg	Lohkojen ka mg/kg	2007 Lohkojen RSD%	Ruutujen 2007-2011 erotus mg/kg	Ruutujen keski-arvojen 2007-2011 erotus mg/kg
751	1	1	40	233	11028				14141					
751	1	1	75	223	9449				8860					
751	1	1	125	745	36422				39112					
751	1	1	170	1996	80388	137286			103628	165740			-28454	
751	1	3	40	205	13126				6718					
751	1	3	75	189	10972				6872					
751	1	3	125	635	39698				32811					
751	1	3	170	1864	97193	160989			89075	135476			25513	
751	1	4	40	280	14236				7724					
751	1	4	75	263	11407				7788					
751	1	4	125	747	33485				35328					
751	1	4	170	2198	92633	151761			104034	154874			-3113	
751	1	5	40	233	13713				7197					
751	1	5	75	217	10686				6447					
751	1	5	125	680	34917				32971					
751	1	5	170	1962	88134	147450			93793	140408			7042	
751	1	6	40	638	37318				7954					
751	1	6	75	649	36422				6871					
751	1	6	125	1683	92036				34190					
751	1	6	170	1949	108054	273830	171100	30	99198	148213	148942	8	125617	22158

Vuosien 2007 ja 2011 eri lämpötiloista saatujen ASE-kuumavesiuutteiden alku- ja hivenainetuloksia.

Laskettu kuiva-ainetta ja tuhka% sekä ASE uuttunutta tilavuutta kohden

Koe-ala	Lohko	2007 Ruutu	Uutto °C	Al mg/kg	B mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	K mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Si mg/kg	Zn mg/kg
751	1	1	40	47,1	10,3	145	0,011	0,041	0,292	6,3	391	46,5	21,9	51,2	0,112	194	0	120	7,78	6,41
751	1	1	75	12,5	19,5	71,0	0,007	0,064	0,232	4,1	284	20,3	10,2	54,8	0,150	96,0	0,2	49,1	18,4	14,8
751	1	1	125	47,6	110	345	0,024	0,437	0,167	56,1	363	83,2	35,8	282	1,28	169	0	136	252	102
751	1	1	170	62,6	234	509	0,026	0,870	0,067	130	268	128	55,0	557	2,61	254	0	274	1914	222
751	1	2	40	65,5	3,7	132	0,017	0,045	1,05	8,01	433	44,0	20,5	39	0,115	196	0	110	6,27	7,03
751	1	2	75	32,3	16,1	71,1	0,010	0,069	2,52	5,49	312	20,6	9,72	50	0,174	96,1	0,2	42,6	12,3	13,8
751	1	2	125	75,3	113	327	0,035	0,350	6,09	73,7	411	75,6	34,1	303	0,863	155	1	133	162	106
751	1	2	170	93,7	246	400	0,026	0,599	0,197	156	285	109	51,6	511	1,54	252	0	197	1530	229
751	1	3	40	57,3	4,9	110	0,017	0,047	0,339	8,68	358	34,6	17,3	58	0,110	182	0	110	8,92	5,73
751	1	3	75	28,5	23,0	61,1	0,008	0,086	0,213	8,08	273	16,4	8,48	66	0,226	96,6	0,1	43,7	23,7	21,0
751	1	3	125	66,5	130	295	0,028	0,474	0,199	81,7	371	66,1	30,4	336	1,90	148	0	117	195	122
751	1	3	170	97,1	310	554	0,038	0,885	0,086	178	329	106	48,4	717	3,373	249	1	229	1816	291
751	1	4	40	51,6	3,8	130	0,015	0,079	0,871	7,42	528	46,4	35,1	40,6	0,184	286	0	117	8,43	6,46
751	1	4	75	20,7	19,3	75,8	0,006	0,090	0,355	4,74	374	23,1	18,3	57,7	0,165	121	0,2	49,3	17,8	18,3
751	1	4	125	44,5	109	315	0,026	0,307	0,337	52,7	377	77,9	59,1	281	0,658	179	0	104	214,71	103
751	1	4	170	54,4	254	395	0,025	0,634	0,262	132	268	112	94,1	523	1,54	264	0	194	1859	241
751	1	5	40	47,5	3,6	113	0,012	0,061	0,581	6,90	453	42,1	28,6	37	0,095	240	0	109	7,43	5,74
751	1	5	75	18,4	21,7	64,3	0,005	0,088	0,409	4,51	308	20,0	14,0	57	0,108	103	0,1	43,2	13,7	18,0
751	1	5	125	45,5	124	298	0,024	0,451	0,343	48,6	381	78,9	51,2	298	0,569	163	0	104	183	120
751	1	5	170	55,7	278	405	0,024	0,824	0,631	113	262	109	76,3	557	1,28	225	0	179	1654	254
751	1	6	40	77,0	6,5	114	0,020	0,051	0,621	18,5	451	45,8	11,7	76	0,150	148	0	116	55,3	7,05
751	1	6	75	37,7	27,8	59,8	0,011	0,088	0,345	14,5	314	21,8	5,74	79	0,290	93,1	0,1	44,5	18,8	24,4
751	1	6	125	72,5	154	309	0,035	0,518	0,249	141	388	90,9	21,7	392	1,70	136	0	117	140	146
751	1	6	170	102	345	576	0,048	0,913	0,097	270	341	136	35,4	797	3,00	214	1	222	1444	315

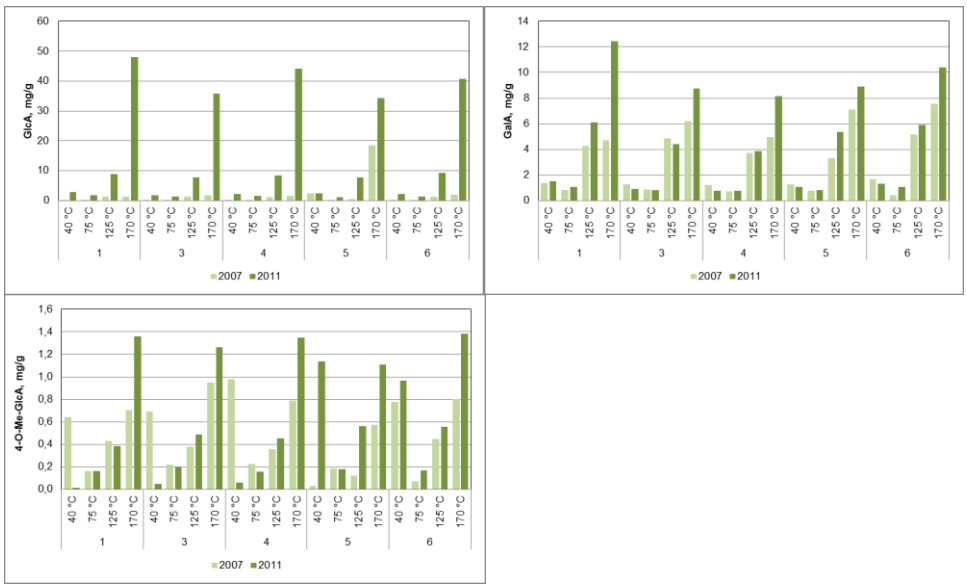
Laskettu kuiva-ainetta ja tuhka% sekä ASE uuttunutta tilavuutta kohden

Koe-ala	Lohko	Käsittely 2011	Uutto °C	Al mg/kg	B mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	K mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Si mg/kg	Zn mg/kg
751	1	1	40	41,6	1,10	138	0,009	0,065	3,81	5,28	335	47,6	12,2	17,7	0,137	174	0,179	93,3	10,8	1,95
751	1	1	75	13,9	1,68	84,5	0,009	0,088	1,06	3,19	216	25,7	6,98	7,16	0,114	84,6	0,265	42,2	21,6	0,846
751	1	1	125	54,2	1,80	435	0,033	0,406	1,28	52,0	176	117	32,4	5,26	0,963	181	0,774	159	233	3,41
751	1	1	170	63,5	1,29	701	0,047	2,14	0,637	140	23,0	149	45,8	8,48	2,11	282	1,18	286	2243	4,36
751	1	3	40	44,6	0,90	138	0,007	0,047	0,577	5,12	223	40,0	19,3	11,8	0,127	190	0,113	75,0	11,6	1,44
751	1	3	75	17,5	1,33	97,7	0,007	0,097	1,87	5,56	180	23,7	11,9	6,79	0,136	105	2,02	38,6	27,0	1,76
751	1	3	125	64,0	1,35	470	0,031	0,911	0,276	71,3	184	95,6	49,6	5,05	0,792	185	0,558	140	253	4,10
751	1	3	170	89,6	1,24	844	0,054	3,16	6,83	152	33,0	136	79,4	10,6	1,91	272	1,03	256	2199	6,72
751	1	4	40	51,0	1,19	190	0,008	0,065	0,492	9,09	323	51,0	31,1	11,7	0,272	230	0,114	79,7	14,3	2,31
751	1	4	75	18,5	1,50	137	0,008	0,089	0,378	7,23	239	31,1	22,9	5,73	0,322	135	0,190	41,4	39,9	1,61
751	1	4	125	53,6	1,90	630	0,028	0,832	1,58	99,2	191	115	89,4	5,73	2,50	253	0,622	146	413	5,90
751	1	4	170	58,9	0,90	1052	0,046	3,02	0,134	243	34,7	152	134	11,3	4,40	308	1,09	274	3066	7,95
751	1	5	40	50,1	1,03	116	0,007	0,073	0,718	6,95	226	50,7	18,1	10,7	0,101	186	0,095	77	11,7	1,65
751	1	5	75	19,5	1,20	70,4	0,006	0,080	0,208	5,10	184	27,3	10,4	5,10	0,110	98,2	0,165	33	25,8	1,07
751	1	5	125	65,6	1,57	375	0,023	0,423	0,891	70,0	198	116	44,5	5,79	0,893	186	0,632	133	221	4,47
751	1	5	170	88,7	0,94	702	0,040	1,95	3,29	213	34,9	171	73,4	11,7	4,34	281	0,822	252	1946	6,75
751	1	6	40	62,6	0,92	104	0,007	0,060	0,584	13,6	254	38,8	8,85	13,2	0,083	136	0,117	75	10,2	1,23
751	1	6	75	34,6	1,32	68,8	0,007	0,117	0,238	14,9	204	23,1	5,60	6,83	0,111	73,9	0,173	33,4	24,5	0,955
751	1	6	125	104	1,32	358	0,037	0,571	0,234	287	191	103	23,73	5,66	0,924	131	0,517	128	177	3,63
751	1	6	170	137	0,89	630	0,055	1,82	0,985	684	27,2	141	36,59	12,9	2,96	251	0,863	234	1642	5,34

Vuosien 2007 ja 2011 eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE kuumavesiuutteiden glukoronihapon, galakturonihappoa, 4-O-metyyli-D-glukuronihapon ja totaalisokerien tulokset, eri lämpötiloissa uuttuneiden uutteiden yhteenlasketut summat ja vuosien erotukset metanolyysi-menetelmällä.

				Uronihapot									
				2007	2007	2011	2011		2007	2007	2011	2011	
					Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus		Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus
Koe-ala	Lohko	Käsittely	Uutto °C	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GalA mg/g	GalA mg/g	GalA mg/g	GalA mg/g	GlcA mg/g
751	1	1	40	0,286		2,75			1,35		1,52		
			75	0,202		1,71			0,797		1,05		
			125	1,35		8,81			4,26		6,10		
			170	1,33	3,2	47,9	61,2	-58,0	4,71	11,1	12,4	21,1	-10,0
751	1	3	40	0,192		1,76			1,26		0,927		
			75	0,119		1,37			0,874		0,822		
			125	1,34		7,77			4,84		4,422		
			170	1,67	3,3	35,9	46,8	-43,45	6,19	13,2	8,76	14,9	-1,76
751	1	4	40	0,209		2,21			1,19		0,762		
			75	0,235		1,49			0,711		0,750		
			125	1,09		8,39			3,71		3,84		
			170	1,44	3,0	44,2	56,3	-53,3	4,94	10,6	8,17	13,5	-3,0
751	1	5	40	2,30		2,34			1,25		1,08		
			75	0,184		1,17			0,747		0,803		
			125	0,400		7,68			3,30		5,34		
			170	18,4	21,3	34,3	45,4	-24,1	7,12	12,4	8,88	16,1	-3,7
751	1	6	40	0,259		2,17			1,63		1,29		
			75	0,063		1,37			0,432		1,08		
			125	1,31		9,20			5,14		5,91		
			170	1,87	3,5	40,7	53,4	-49,9	7,56	14,8	10,4	18,7	-3,9

				Uronihapot							Total		
				2007	2007	2011	2011		2007	2007	2011	2011	
					Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus		Uuttojen summa		Uuttojen summa	erotus
Koe-ala	Lohko	Käsittely	Uutto °C	4-O-Me-GlcA mg/g	4-O-Me-GlcA mg/g	4-O-Me-GlcA mg/g	4-O-Me-GlcA mg/g	4-O-Me-GlcA mg/g	Total mg/g	Total mg/g	Total mg/g	Total mg/g	Total mg/g
751	1	1	40	0,640		0,012			12,3		13,8		
			75	0,162		0,159			7,65		9,32		
			125	0,428		0,384			39,2		62,1		
			170	0,701	1,93	1,361	1,92	0,016	78,9	138	230	316	-177
751	1	3	40	0,694		0,046			11,7		9,92		
			75	0,220		0,198			7,99		8,13		
			125	0,377		0,484			40,6		51,0		
			170	0,951	2,24	1,26	1,99	0,249	114	174	153	222	-47,9
751	1	4	40	0,975		0,058			12,6		10,1		
			75	0,226		0,155			7,95		8,10		
			125	0,352		0,455			37,7		47,8		
			170	0,791	2,34	1,35	2,01	0,331	94,7	153	168	234	-81,3
751	1	5	40	0,029		1,13			11,6		14,4		
			75	0,186		0,179			8,13		7,25		
			125	0,118		0,562			32,0		53,7		
			170	0,571	0,905	1,11	2,99	-2,08	110	162	151	227	-64,5
751	1	6	40	0,777		0,963			13,2		13,2		
			75	0,068		0,169			3,87		8,34		
			125	0,447		0,553			40,0		56,8		
			170	0,799	2,09	1,38	3,07	-0,977	93,5	151	176	254	-104



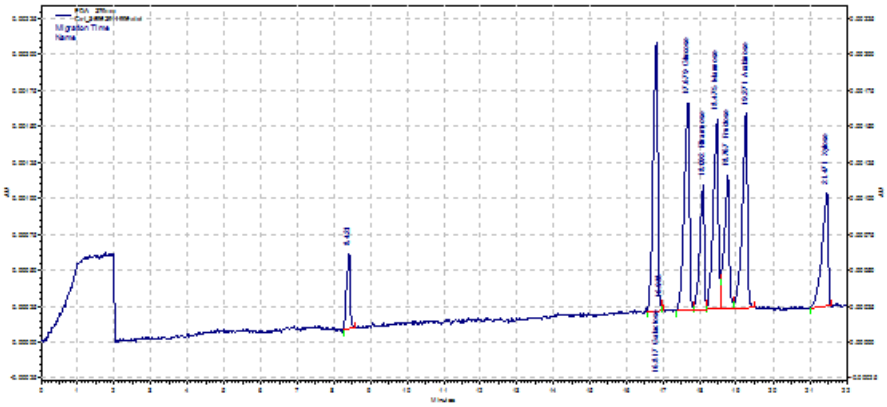
Vuosien 2007 ja 2011 eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE kuumavesiuutteiden glukoronihapon, galakturonihappoa ja 4-O-metyyli-D-glukuronihapon tulokset, eri lämpötiloissa uuttuneiden uutteiden yhteenlasketut summat ja vuosien erotukset monomeeritmenetelmällä.

				Uronihapot									
				2007	2007	2011	2011	2007-2011	2007	2007	2011	2011	2007-2011
								erotus					erotus
Koe-ala	Lohko	Käsittely	Uutto °C	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GlcA mg/g	GalA mg/g	GalA mg/g	GalA mg/g	GalA mg/g	GalA mg/g
751	1	1	40	0,020		0,012			0,111		0,166		
			75	0,005		0,003			0,051		0,051		
			125	0,067		0,072			0,186		0,224		
			170	0,107	0,199	0,089	0,176	0,023	1,05	1,40	1,36	1,80	-0,397
751	1	3	40	0,021		0,013			0,088		0,072		
			75	0,008		0,004			0,036		0,051		
			125	0,144		0,113			0,192		0,129		
			170	0,154	0,327	0,082	0,211	0,115	1,06	1,37	0,780	1,03	0,340
751	1	4	40	0,015		0,012			0,058		0,061		
			75	0,004		0,005			0,055		0,038		
			125	0,052		0,049			0,065		0,108		
			170	0,069	0,139	0,078	0,144	-0,004	0,781	0,959	0,651	0,858	0,102
751	1	5	40	0,022		0,011			0,083		0,083		
			75	0,004		0,003			0,053		0,063		
			125	0,117		0,085			0,157		0,149		
			170	0,100	0,243	0,096	0,196	0,047	1,02	1,31	0,876	1,17	0,138
751	1	6	40	0,030		0,013			0,097		0,088		
			75	0,007		0,005			0,053		0,062		
			125	0,230		0,095			0,145		0,166		
			170	0,196	0,463	0,107	0,219	0,244	1,85	2,14	0,883	1,20	0,944

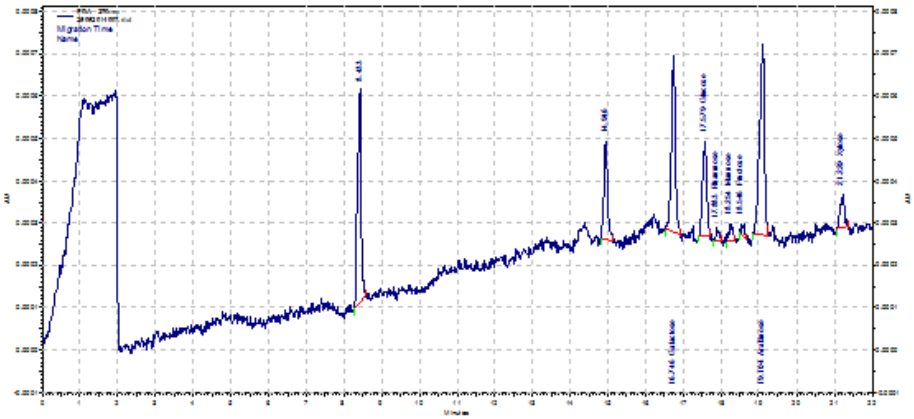
Vuosien 2007 ja 2011 alkuperäisten näytteiden ja eri lämpötiloissa uuttuneiden ASE kuumavesiuutteiden kiinteiden uutejäännöksien Klasonin kokonaisligniinin tulokset ja erotukset.

Koe-ala	Lohko	Ruutu/ Käsittely	Koodi	2007 Kokonais-ligniini %	2007 Kokonais-ligniini ap-ku %	2011 Kokonais-ligniini %	2011 Kokonais-ligniini ap-ku %
751	1	1	ap	51,4		50,6	
			ku	74,0	-23	74,5	-24
751	1	3	ap	50,6		54,5	
			ku	70,0	-19	65,3	-11
751	1	4	ap	49,9		42,2	
			ku	69,1	-19	68,2	-26
751	1	5	ap	45,9		48,8	
			ku	68,6	-23	64,8	-16
751	1	6	ap	48,6		48,5	
			ku	71,7	-23	71,4	-23

Kapillaarielektroforeesilla-ajo standardi pitoisuudella 0,3 mg/lml.



Kapillaarielektroforeesilla-ajo näyte 751-1-6 ASE-kuumavesiuuttoliuos 125 °C.



Vertailu pinta-alojen ja korkeuksien korrelaatiokertoimille ja yhtälöille.

Pitoisuus alue 0-0,2 mg/ml	**Gal**	**Glu**	**Rha**	**Man**	**Fru**	**Ara**	**Xyl**
Pinta-ala	y = 49992x - 804,4	y = 45572x - 789,3	y = 22092x - 371,9	y = 25262x - 433,65	y = 39041x - 722,47	y = 41942x - 795,85	y = 31003x - 614,62
lineaarinen	**R^2 = 0,9775**	**R^2 = 0,9691**	**R^2 = 0,9569**	**R^2 = 0,9613**	**R^2 = 0,9632**	**R^2 = 0,9558**	**R^2 = 0,9615**
Pinta-ala	y = 129270x^2 + 23330x - 178,25	y = 143333x^2 + 16010x - 95,031	y = 83097x^2 + 4953,3x + 30,6	y = 90271x^2 + 6643,6x + 3,6	y = 134978x^2 + 11202x - 68,677	y = 160655x^2 + 8806,9x - 17,677	y = 108596x^2 + 8605,2x - 88,615
toisen asteen	**R^2 = 0,9981**	**R^2 = 0,9993**	**R^2 = 0,9995**	**R^2 = 1**	**R^2 = 0,9995**	**R^2 = 1**	**R^2 = 0,9986**
Korkeus	y = 8337x - 86,875	y = 6280x - 76,2	y = 3977x - 44,075	y = 3588x - 33,1	y = 6405x - 80,375	y = 6311x - 89,725	y = 3991x - 56,725
lineaarinen	**R^2 = 0,9914**	**R^2 = 0,9843**	**R^2 = 0,9832**	**R^2 = 0,9893**	**R^2 = 0,9888**	**R^2 = 0,9816**	**R^2 = 0,9843**
Korkeus	y = 8502,2x^2 + 6583,4x - 45,692	y = 143333x^2 + 16010x - 95,031	y = 8756,3x^2 + 2171x - 1,6615	y = 5804,5x^2 + 2390,8x - 4,9846	y = 8827,8x^2 + 4584,3x - 37,615	y = 14541x^2 + 3311,9x - 19,292	y = 8204,5x^2 + 2298,8x - 16,985
toisen asteen	**R^2 = 0,9946**	**R^2 = 0,9993**	**R^2 = 0,9982**	**R^2 = 0,9975**	**R^2 = 0,9947**	**R^2 = 0,998**	**R^2 = 0,9974**